

UNIVERSITÉ DU QUÉBEC

MÉMOIRE PRÉSENTÉ À
L'UNIVERSITÉ DU QUÉBEC À TROIS-RIVIÈRES

COMME EXIGENCE PARTIELLE
DE LA MAÎTRISE EN PHYSIQUE

PAR
RAZIKA NIBOUCHE

MISE EN ÉVIDENCE DE L'ANISOTROPIE D'UN SUBSTRAT
PAR ANALYSE DE FONCTIONS DE DISTRIBUTION RADIALES
(cas de l'Au sur (100)FLi)

Octobre 1997

Université du Québec à Trois-Rivières

Service de la bibliothèque

Avertissement

L'auteur de ce mémoire ou de cette thèse a autorisé l'Université du Québec à Trois-Rivières à diffuser, à des fins non lucratives, une copie de son mémoire ou de sa thèse.

Cette diffusion n'entraîne pas une renonciation de la part de l'auteur à ses droits de propriété intellectuelle, incluant le droit d'auteur, sur ce mémoire ou cette thèse. Notamment, la reproduction ou la publication de la totalité ou d'une partie importante de ce mémoire ou de cette thèse requiert son autorisation.

REMERCIEMENTS

Je tiens en premier à remercier mon directeur de recherche, M. Jean-Claude Zanghi, professeur au département de physique de l'UQAM, pour sa disponibilité, son encouragement et son grand support tout au long de ma scolarité de maîtrise. Je remercie aussi tous les professeurs qui ont contribué à ma formation et tous mes collègues qui m'ont aidé de loin ou de près à réaliser ce travail.

RÉSUMÉ

Le but de ce mémoire est de mettre en évidence l'anisotropie du substrat (100)FLi, de comprendre le comportement de cristallites d'or obtenu par évaporation sous ultravide sur le plan (100)FLi.

Pour ce faire, nous avons déterminé et analysé les fonctions de distribution radiales d'une collection de 500000 cristallites d'or obtenue par évaporation sous ultra-vide sur le plan (100)FLi. Ces fonctions de distribution radiales ont été obtenues à partir d'une zone parfaitement homogène qui a été subdivisée en plusieurs cadrans de 3 degrés.

La détermination du potentiel d'interaction entre une paire de cristallites d'or s'est faite par un processus numérique itératif, en résolvant les équations de BGY à deux dimensions. La mesure de la barrière de potentiel et du facteur de réussite à l'acte de coalescence ont été réalisés pour confirmer l'anisotropie du substrat.

TABLE DES MATIÈRES

REMERCIEMENTS.....	ii
RÉSUMÉ.....	iii
TABLE DES MATIÈRES	iv
LISTE DES FIGURES	viii
LISTE DES TABLEAUX	xii
LISTE DES ABRÉVIATIONS.....	xiii
LISTE DES SYMBOLES.....	xiv
INTRODUCTION	1
CHAPITRE I	
FONCTIONS DE CORRELATION ET FONCTIONS DE DISTRI- BUTION RADIALES	12
1.1 Configuration d'une collection de cristallites.	12
1.2 Fonctions de densité de probabilité $\rho^{(n)}$ et leurs propriétés (cas d'un système isotrope).	14
1.3 Fonctions de corrélation et leurs propriétés pour des systèmes isotropes.	16
CHAPITRE II	
APPROXIMATION DE BORN-GREEN-YVON	20
2.1 Développement de la fonction $\rho^{(n)}$ vers une forme exploitable numériquement.	21
2.2 Signification physique de l'équation (2.11).	23

2.3	Approximation de superposition.	24
2.4	Conclusion.	26
CHAPITRE III		
RELATION ENTRE LE POTENTIEL D'INTERACTION DE DEUX CRISTALLITES ET LA FONCTION DE DISTRIBUTION RADIALE DANS LE CAS D'INTERACTIONS ISOTROPES		27
3.1	Équations de BGY à deux dimensions dans le cas d'interactions isotropes entre cristallites.	28
3.2	Limites d'intégration de l'équation (3.8).	30
3.3	Reformulation de l'équation (3.12).	32
3.4	Conclusion.	35
CHAPITRE IV		
MESURE DE LA FONCTION DE DISTRIBUTION RADIALE		37
4.1	Micrographie.	37
4.2	Histogramme de taille.	38
4.3	Comptage des distances intercristallites.	39
4.4	Représentation des fonctions de distribution radiales.	43
4.4.1	Périodicité des fonctions de distribution radiales.	43
4.4.2	Symétrie des fonctions de distribution radiales.	44
4.5	Conclusion.	45
CHAPITRE V		
PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE		47
5.1	Dépôt-substrat.	47
5.2	Montage expérimental.	49

CHAPITRE VI	
ANALYSE NUMÉRIQUE	51
6.1 Formulation du problème.	51
6.2 Interpolation des fonctions de distribution radiales.	52
6.3 La résolution des équations de BGY.	54
6.3.1 Calcul des K_{BGY}	55
6.3.2 Limites d'intégration.	56
6.3.3 Boucle itérative.	61
6.4 Conclusion.	64
CHAPITRE VII	
RÉSULTATS	65
7.1 Intreprétation des fonctions de distribution radiales.	65
7.1.1 Relation entre les fonctions de distribution radiales et l'anisotropie du substrat.	66
7.2 Potentiels d'interaction.	67
7.3 Barrières de potentiels.	68
7.4 Forces d'interaction.	68
7.5 Coefficient de réussite à l'acte de coalescence.	70
7.6 Corrections réalisées sur les potentiels.	72
7.7 Précautions à prendre avec le modèle non-linéaire.	78
7.8 Comparaison des résultats obtenus à partir des deux modèles.	81
7.8.1 Comparaison des potentiels d'interaction.	82
7.8.2 Comparaison des barrières de potentiels.	83

7.8.3 Comparaison des coefficients de réussite à l'acte de coalescence.	84
7.9 Conclusion.	86
CONCLUSION	87
APPENDICE A	
APPROXIMATION DE BGY, PY ET HNC	89
APPENDICE B	
DÉVELOPPEMENT DE L'INTÉGRALE (3.17)	91
APPENDICE C	
FONCTIONS DE DISTRIBUTION RADIALES	94
APPENDICE D	
PROGRAMME UTILISÉ POUR LE CALCUL DU NOYAU $K_{BGY}(R, s)$ (cas linéaire)	97
APPENDICE E	
PROGRAMME UTILISÉ DANS LE CALCUL DU POTENTIEL D'INTERACTION ENTRE CRISTALLITES (cas linéaire)	105
APPENDICE F	
PROGRAMME UTILISÉ POUR LE CALCUL DU NOYAU $K_{BGY}(R, s)$ (cas non-linéaire)	110
APPENDICE G	
PROGRAMME UTILISÉ POUR LE CALCUL DU POTENTIEL D'INTERACTION ENTRE CRISTALLITES (cas non-linéaire)	119
LISTE DES RÉFÉRENCES	122

LISTE DES FIGURES

0.1	Les mécanismes de croissance des couches minces : a) mode de Volmer-Weber; b) mode de Franck-Van der Merve; c) mode de Stranski-Krastanov.	4
0.2	Différents mécanismes de la coalescence : a) coalescence par croissance, b) coalescence par mûrissement d'Ostwald, c) coalescence par chocs intergranulaires.	5
0.3	Représentation schématique d'un champ de contraintes créé par une paire de cristallites déposée sur un substrat.	8
1.1	Élément de surface ($2\pi r_1 dr_1$).	15
3.1	Relation entre les coordonnées cartésiennes et polaires.	30
3.2	Régions d'intégration sur r et s.	33
4.1	Méthode d'ombrage des hauts gradins.	38
4.2	Représentation d'un histogramme de taille.	40
4.3	Représentation de deux histogrammes de taille l'un présentant un écart-type étendu en a) et l'autre un écart-type faible en b). . . .	41
4.4	Fréquence d'apparition des distances intercristallites (Cas de l'Au sur (100)FLi, après une mise en équilibre à 373 K).	42
4.5	a) Représentation des cadrans étudiés, b) évaluation des distances intercristallines dans un cadran de 3 degrés.	43
4.6	Fonctions de distribution radiales attribuées à leur cadran.	44
4.7	Représentation des fonctions de distribution radiales attribuées à leur cadran.	46

5.1	Évolution d'une couche mince d'Au sur (100)KCl pour différentes températures T_R et temps de recuit t_R . (A) domaine d'épitaxie (111), (B) domaine d'épitaxie (111) et (100) en majorité.	48
5.2	La cellule de Knudsen.	50
6.1	Influence de l'ordre d'interpolation pour g_{45} : a) avant interpolation, b) interpolation d'ordre 1, c) interpolation d'ordre 4, d) interpolation d'ordre 20.	53
6.2	Influence de l'ordre d'interpolation pour g_3 : a) avant interpolation, b) interpolation d'ordre 1, c) interpolation d'ordre 4, d) interpolation d'ordre 20.	54
6.3	Bornes de R. a) R minimal, b) R maximal.	57
6.4	Bornes de s. a) R petit : le troisième cristallite représentatif des autres cristallites perd très vite son influence lorsqu'il s'éloigne de la paire 1-2. b) R grand : le troisième cristallite joue un rôle important même lorsqu'il est loin de la paire 1-2.	58
6.5	a) Surface générée par l'intégrant de K_{BGY} (équ. 6.3) pour $R = 1,01$; b) variation de l'intégrant de K_{BGY} pour $R = 1,01$ et $s = 1,1$; c) variation de l'intégrant de K_{BGY} pour $R = 1,01$ et $s = 2,6$	59
6.6	a) Surface générée par l'intégrant de K_{BGY} (équ. 6.3) pour $R = 2,6$; b) variation de l'intégrant de K_{BGY} pour $R = 2,6$ et $s = 1,01$; c) variation de l'intégrant de K_{BGY} pour $R = 2,6$ et $s = 2,6$	60
6.7	Représentation graphique de la surface générée par K_{BGY} en fonction de R et s.	63
6.8	a) Évolution des potentiels d'interaction entre cristallites pour la fonction g_{45} lors du processus itératif, b) représentation des mêmes courbes avec un changement d'échelle.	64

7.1	Plan de clivage (100) du substrat et plan d'accolement (111) du cristallite d'Au (a_{Au} : paramètre de (111)Au et a_{FLi} : paramètre de (100)FLi).	66
7.2	Potentiels finaux obtenus à partir des sept fonctions de distribution radiales de la figure (4.7).	68
7.3	Correspondance entre le potentiel d'interaction et la fonction de distribution radiale.	69
7.4	Barrière de potentiel en fonction de la direction azimutale d'approche de deux cristallites, y.	70
7.5	Forces d'interaction entre paire de cristallites correspondant aux fonctions de distribution radiales de la figure 7.2 en fonction de R' , ($R' = R * 10^{-7}$).	71
7.6	Représentation graphique de la variation du phénomène de coalescence en fonction de la direction d'approche.	72
7.7	Représentation graphique de la variation du facteur de réussite à l'acte de coalescence (δ) en fonction de l'angle azimutal d'approche des cristallites.	74
7.8	Influence de l'ordre d'interpolation sur les dérivées des potentiels.	75
7.9	Correspondance entre les fonctions expérimentales en pointillé et les fonctions obtenues par le modèle non-linéaire en trait plein donné par l'équation (7.4) pour g_{45}	76
7.10	Potentiels d'interaction provenant d'une collection de cristallites d'Au sur (100)FLi déterminés à partir des fonctions de distribution radiales de la figure 4.7 (modèle non-linéaire).	77
7.11	Forces d'interaction provenant d'une collection d'Au sur (100)FLi déterminées à partir des fonctions de distribution radiales de la figure 4.7 en fonction de R' : $R' = R * 10^{-7}$, (modèle non-linéaire).	78

7.12	Barrières de potentiel déterminées à partir du modèle non-linéaire en fonction de la direction azimutale d'approche de deux cristallites, y	79
7.13	Représentation graphique de la variation du facteur de réussite à l'acte de coalescence (δ) en fonction de l'angle azimutal d'approche des cristallites.	80
7.14	Influence de l'interpolation et du signe de la constante c ; fonction de distribution obtenue sans interpolation avec c positive (---), fonction de distribution obtenue sans interpolation avec c négative (—) et courbe expérimentale (....).	81
7.15	Influence de la valeur de la borne inférieure (b_i) de l'intégrale (6.2) sur le potentiel final.	82
7.16	Comparaison entre les potentiels finaux obtenus avec des approximations linéaire et non-linéaire.	83
7.17	Correction de la barrière de potentiel pour g_{45} : a) comparaison de $g(x)$ approximé à l'aide du modèle non-linéaire et $g(x)$ après correction; b) même figure tracée pour $1,01 \leq x \leq 1,2$	85

LISTE DES TABLEAUX

4.1	Différentes fonctions de distribution radiales extraites d'une ouverture de 3 degrés.	45
6.1	Ordre d'interpolation pour les différentes fonctions de distribution radiales.	55
6.2	Valeurs de $\frac{R_{max}}{\langle d \rangle}$ et $\frac{s_{max}}{\langle d \rangle}$ pour les différentes fonctions de distribution radiales.	62
7.1	Coordonnées du puits de potentiel (x_{min} , u_{min}/kT) pour les fonctions de distribution radiales g_0 , g_{12} , g_{18} , g_{27} , g_{45}	69
7.2	Facteur de réussite à l'acte de coalescence (δ) correspondant aux potentiels de la figure 7.2.	73
7.3	Comparaison entre les valeurs de barrière de potentiel pour les deux modèles utilisés.	84
7.4	Comparaison des facteurs de réussite à l'acte de coalescence (δ) obtenus avec les deux modèles.	85
7.5	Comparaison du facteur de réussite à l'acte de coalescence (δ) avant et après correction du modèle non-linéaire pour g_{45}	86
C.1	Fonctions de distribution radiales expérimentales obtenues dans différents cadrans, cas de l'Au/(100)FLi ($\langle d \rangle = 50 \text{ \AA}$; $\rho = 7,76 \cdot 10^{11} \text{ (cm}^{-2}\text{)}$; $T = 373 \text{ K}$).	95
C.2	Fonction de distribution radiale expérimentale obtenue dans le cadran de g_3 , cas de l'Au/(100)FLi ($\langle d \rangle = 50 \text{ \AA}$; $\rho = 7,76 \cdot 10^{11} \text{ (cm}^{-2}\text{)}$; $T = 373 \text{ K}$).	96

LISTE DES ABRÉVIATIONS

BGY	Born-Green-Yvon
HNC	Hypernetted Chain
PY	Percus-Yevick
FLi	Flurure de lithium
c.f.c.	Cubique à faces centrées
Au	Or
(100)FLi	Plan de clivage (100) du FLi
Au/(100)FLi	Dépôt d'Au sur le plan de clivage (100) du FLi

LISTE DES SYMBOLES

$C^{(n)}$	Fonction de corrélation.
$\langle d \rangle$	Diamètre moyen des cristallites (\AA).
R	Distance entre la paire de cristallites (\AA).
x	$R / \langle d \rangle$.
$F(R)$	Force d'interaction d'une paire de cristallites se trouvant à une distance R l'un de l'autre (dynes).
ΔG	Barrière d'activation (erg).
$g(r)$	Fonction de distribution radiale.
$g^{(n)}$	Fonction de corrélation pour un système isotrope.
k	Constante de Boltzmann (erg/K).
N	Nombre total des cristallites déposés sur une surface S du substrat.
R^*	Constante des gaz parfaits (erg/degré mole).
r	Coordonnée radiale du cristallite sur le substrat.
\mathbf{r}_i	Vecteur position de la particule i par rapport à une particule de référence.
S	Surface du substrat sur laquelle on dépose les particules.
T	Température de recuit ($^{\circ}\text{C}$) ou (K).

U	Énergie potentielle du système de cristallites (erg).
$u(r)$	Potentiel d'interaction d'une paire de cristallites se trouvant à une distance r l'une de l'autre (erg).
$u(r_{ij})$	Potentiel d'interaction entre une paire de cristallites se trouvant aux points r_i et r_j (erg).
$u'(r)$	Dérivée du potentiel par rapport à r (erg/cm).
Z	Fonction de partition.
ϱ	Densité surfacique de cristallites (cm^{-2}).
ϱ_0	Nombre de cristallites par unité de surface sur le substrat pour des systèmes isotropes (cm^{-2}).
δ	Coefficient de réussite à l'acte de coalescence.
$I_{BGY}(R)$	Intégrale de Born-Green-Yvon.
$K_{BGY}(R, s)$	Noyau de l'approximation de Born-Green-Yvon.

INTRODUCTION

Une grande partie de l'industrie électronique est fondée sur les propriétés des couches minces. Actuellement, les industries les plus récentes sont impliquées dans la fabrication des semiconducteurs, des conducteurs, des diélectriques et des microcircuits.

Etant donné leur très vaste domaine d'application, les propriétés physiques des couches minces (magnétiques, chimiques, optiques, mécaniques et électriques) ont été longuement et profondément étudiées. La stabilité des couches minces par exemple dépend essentiellement des propriétés mécaniques. Les contraintes internes dans le film et une faible adhésion sur le substrat peuvent mener à des fissures du substrat [1], [2].

Beaucoup de travaux ont été consacrés à l'étude des premières phases de formation des couches minces et au développement des différentes techniques de préparation [3]. L'étude des premières phases de formation des couches minces est particulièrement intéressante car elle permet d'établir des théories à l'échelle atomique, d'expliquer les processus qui se produisent en surface et de prévoir certains phénomènes. L'analyse théorique moderne du phénomène de condensation des couches minces et l'étude du processus de nucléation hétérogène commencent avec les travaux de Walton et Walt Basset [4], [5]. L'approche par des équations cinétiques a été réalisée par Zinsmeister [6] et Venables [7]. L'étude sur la migration et la capture des atomes sur le substrat a été faite par Lewis [8]. Les travaux de Kern, Masson et Métois [9] ont mis en évidence la mobilité de petits cristallites d'Au et d'Ag sur les halogénures alcalins. La mise en évidence de forces d'interaction entre cristallites a été réalisée par Zanghi [10] et Desrousseaux [11]. Et enfin, des recherches sur la croissance des films en épitaxie ont été réalisées par Gillet et Ogawa [12].

L'épitaxie est un phénomène intéressant d'un point de vue théorique et im-

portant d'un point de vue pratique. Le paramètre qui influe sur la croissance épitaxiale des films minces est, en premier lieu, la structure du substrat. Les orientations les plus fréquentes pour l'or par exemple sont :

$$[100], [110], [111]Au // [100], [110], [111]NaCl.$$

$$[111]Au // [001]mica.$$

Un deuxième paramètre est le taux d'évaporation. Les travaux de Zanghi et al. [13] et Robins et al. [14] ont montré l'influence du jet incident sur l'orientation épitaxiale.

La température du substrat est un autre paramètre fondamental de la croissance épitaxiale d'une part [15] et, d'autre part, de la distribution de taille des cristallites une fois ceux-ci formés [16]. D'autres paramètres peuvent avoir une influence plus au moins grande sur l'épitaxie comme par exemple les impuretés.

Métois [17] avait confirmé expérimentalement, sur l'exemple des couches discontinues d'Al et d'Au sur (100)KCl, que l'épitaxie est un phénomène de post-nucléation. C'est-à-dire que le processus de nucléation hétérogène est distinct de celui de l'installation d'une épitaxie. Il avait montré que ces faits peuvent être valables plus généralement pour les métaux c.f.c. sur la série des halogénures alcalins et, peut-être, pour beaucoup de systèmes où la condensation se fait par cristallites discrets. Il a montré aussi que les épitaxies (111) et (100) de l'Al et l'Au s'installent par deux mécanismes distincts :

- a) (111) par translation et rotation brownienne de petits cristallites dans le plan (100)KCl à des température modérées;
- b) (100) par chocs efficaces intercristallites.

D'après presque toute la littérature, les recherches sur la croissance épitaxiale se sont concentrées sur certains systèmes bien spécifiques : les métaux de structure c.f.c. déposés sur les halogénures alcalins; Si sur Si et les métaux c.f.c. sur les métaux c.f.c. qui sont probablement les plus intéressants à étudier.

Les méthodes d'analyse des systèmes épitaxiaux se sont perfectionnées et multipliées ces dernières années. Les méthodes classiques restent toujours d'un grand intérêt pour fournir des renseignements sur l'aspect morphologique et structural des cristallites formés sur le substrat. Citons par exemple le microscope polarisant et la diffraction X. Aujourd'hui, on utilise d'autres méthodes et en particulier celles qui permettent d'opérer *in situ*, c'est-à-dire pendant la croissance épitaxiale. Elles apportent un grand nombre de renseignements pour comprendre les mécanismes de l'épitaxie. Un premier moyen d'étude est la microscopie électronique. La topographie des substrats de départ ou des dépôts à différents stades peuvent être étudiées en réalisant des répliques de transfert. Des discontinuités de hauteur très faibles se détectent par la technique de décoration de surface [18]. Lorsque le substrat est mince, il s'ajoute à la fonction microscope celle de diffractomètre, permettant d'analyser l'orientation mutuelle dépôt-substrat. Le passage d'une image à sa figure de diffraction étant aisée dans un microscope électronique, une image formée seulement par un faisceau diffracté peut être obtenue en un point précis de l'objet. La microscopie électronique se prête à l'étude *in situ* de l'épitaxie [19], car les dépôts peuvent être réalisés pendant l'observation. D'autres moyens d'étude *in situ* en dehors de la microscopie électronique, ont été mis à contribution. Citons par exemple la diffraction électronique à base énergie (LEED), la spectrométrie électronique d'Auger (AES) qui constitue une analyse chimique des toutes dernières couches de la surface. De plus, cette technique sert aussi à suivre les quantités déposées intentionnellement au cours de la croissance épitaxiale, moyennant un étalonnage approprié par une méthode absolue comme la pesée directe et la radioactivité. En particulier, elles nous permettent de distinguer les différents modes de croissance des couches minces (Rhead 1975).

- Mode de croissance de Volmer-Weber : croissance tridimensionnelle des cristallites (fig. 0.1a).
- Mode de Franck-Van der Merve : croissance couche par couche (fig. 0.1b).
- Mode de Stranski-Krastanov (fig. 0.1c).

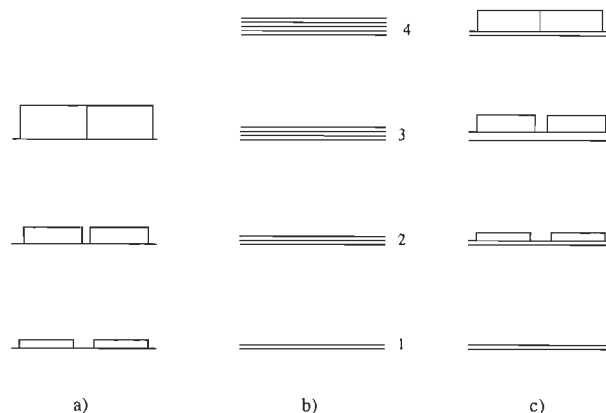


Figure 0.1 Les mécanismes de croissance des couches minces : a) mode de Volmer-Weber; b) mode de Franck-Van der Merve; c) mode de Stranski-Krastanov.

Le mode de croissance de Volmer-Weber est typiquement représenté par les métaux de forte énergie de cohésion, comme par exemple l'Au et l'Ag déposés sur des substrats à faible énergie de cohésion comme les halogénures alcalins, les oxydes, les sulfures etc... Le mode de Franck-Van der Merve trouve ses meilleurs représentants dans les systèmes où le dépôt est un gaz rare, tandis que le mode de Stranski-Krastanov peut être illustré par le système Ag/(111)Si et Au/(111)Si et des dépôts correspondants sur (111)Ge.

Si les techniques de mesure et d'observation sont de plus en plus variées et sophistiquées, les techniques de préparation des couches minces sont d'autant plus variées et développées. Elles sont classées de la façon suivante : électrodéposition, anodisation, dépôt sous vide, déposition électrolytique, déposition par bombardement ionique, et par évaporation. Cette dernière méthode utilisée lors de nos travaux permet de contrôler le flux métallique et l'épaisseur du dépôt. On s'intéresse beaucoup plus à cette technique car elle se révèle la plus pratique pour suivre et étudier les différentes phases de formation des couches minces.

Nous distinguons différentes phases de formation des couches minces. La

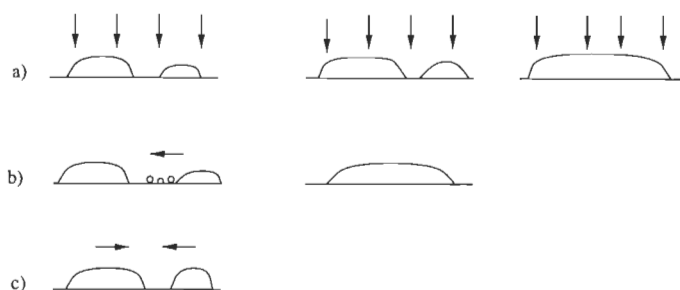


Figure 0.2 Différents mécanismes de la coalescence : a) coalescence par croissance, b) coalescence par mûrissement d'Ostwald, c) coalescence par chocs intergranulaires.

première phase est la nucléation dans laquelle les atomes incidents une fois sur le substrat, perdent de l'énergie et ne peuvent plus désorber, forment alors des adatoms mobiles sur le support. L'accumulation de ces adatoms déclenche la formation des germes qui, à partir d'une certaine taille critique, ne peuvent plus se désagréger et donnent naissance aux noyaux. La nucléation est achevée dès qu'un nombre limite de noyaux est atteint. La deuxième phase est caractérisée par un grossissement de ces noyaux en s'alimentant par les atomes incidents et les adatoms diffusant sur le substrat sans augmentation de leur nombre. Ces noyaux sont maintenant appelés des cristallites. Une nouvelle phase commence, c'est la coalescence. L'étude que nous allons aborder s'intéresse aux différents comportements de ces cristallites avant qu'ils ne coalescent.

La coalescence est un phénomène important lors de la formation des couches minces, c'est un transfert de masse au cours duquel on assiste à une diminution du nombre de cristallites et une augmentation de leur taille. Trois différents mécanismes ont été élaborés pour expliquer ce phénomène selon les conditions expérimentales du dépôt et la température du substrat (voir fig. 0.2).

Si le substrat est continuellement alimenté, le mécanisme par croissance est le

plus dominant. Les cristallites continuent à s'alimenter par les atomes incidents jusqu'à ce qu'ils se touchent et forment des couches continues (fig. 0.2a).

Si la température du substrat est très élevée, la coalescence se fait par mûrissement d'Ostwald. D'après Chakraverty, l'évolution de la distribution des grains lors d'un recuit est causée par l'existence d'adatomes entourant les grains. C'est un mécanisme de transfert de masse atome par atome à partir d'un petit grain vers un gros grain par diffusion de surface des adatomes; transfert dont la force motrice est la minimisation de l'énergie de surface du système dépôt-substrat. Ce mécanisme s'applique pour des systèmes ayant subi des recuits à des températures très élevées ($T > 350\text{ }^{\circ}\text{C}$), (voir fig. 0.2b).

Le troisième mécanisme que nous allons considérer dans notre travail est la coalescence par chocs intergranulaires (théorie de Skofronick) ou **coalescence dynamique** [17] (voir fig. 0.2c). En effet, ce mécanisme est dominant à des températures modérées du substrat. Lors d'un dépôt d'or sur une surface de clivage (111) Si sous ultra-vide, Masson et Kern [20] ont observé une distribution de petits cristallites de 20 à 50 Å de diamètre sur la surface. Un recuit pendant 10 minutes à une température de 250 °C est suffisant pour amorcer la coalescence des cristallites. Ils observent de gros cristaux de 2 000 Å autour desquels (au voisinage immédiat) il existe une accumulation de petits cristallites. Dans le cadre du modèle d'Ostwald, il existe autour des gros cristallites une zone appauvrie en petits cristallites. L'observation montre le contraire. Donc, le transfert de masse s'est fait par mobilité des cristallites.

Dans notre cas, le substrat est porté à une température de recuit modérée ($T = 100\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Métois et al. [15] sont arrivés à confirmer ce processus et à formuler une théorie qui rend compte de ce mécanisme. Lors d'une condensation d'un flux métallique d'or sur le plan clivé (100)KCl, ils concluent qu'à des températures de recuit modérées, les cristallites d'or qui étaient en épitaxie (111) avait tendance à migrer, à s'entrechoquer et à coalescer pour former des cristallites d'épitaxie

(100). Ils ont confirmé expérimentalement que seul un certain nombre de chocs entre cristallites étaient efficaces. Cette efficacité est traduite par un coefficient d'efficacité δ , dont la valeur numérique déduite expérimentalement est égale à environ $3 \cdot 10^{-6}$ [21].

À partir des fonctions de distribution radiales et en considérant que les cristallites d'or d'épitaxie (111) constituent une collection mobile, Zanghi et al. [22], [10] utilisent la mécanique statistique pour extraire le potentiel d'interaction intercristallites. En effet, Yvon, Born et Green [24], [25] ont élaboré une théorie statistique capable de relier les fonctions de distribution radiales avec les potentiels d'interaction interatomiques pour des systèmes tridimensionnels. En s'inspirant de cette théorie, Zanghi et al. ont réussi de façon analogue à adapter cette dernière pour des systèmes bidimensionnels. Les équations intégrales ainsi trouvées furent publiées plus tard par Chan [26], [27]. Avec cette théorie, Zanghi confirme l'existence des forces d'interaction répulsives entre cristallites [22].

Rappelons que les forces d'interaction entre les cristallites d'une couche mince déposée sur un substrat sont liées d'une part aux propriétés physiques du couple dépôt-substrat et, d'autre part, à un agent extérieur au couple. Dans le premier cas, trois théories ont été proposées pour expliquer l'origine de ces forces : ces forces peuvent être d'origine électromagnétique comme le prédit la première théorie [29]. La deuxième théorie évalue les forces d'interaction électrostatiques dues à la différence des niveaux de Fermi entre le dépôt et le substrat [30]. La troisième théorie considère que les interactions entre cristallites sont dues à un recouvrement de champs de déformation induits par les cristallites dans le substrat. Dans ce dernier cas, il s'agit de force d'interaction d'origine élastique via le substrat [22]. Quand une force tangentielle est appliquée à la surface d'un solide, elle agit directement sur les atomes superficiels de celle-ci. La force est ensuite transmise indirectement aux atomes à travers le réseau atomique. En appliquant cette théorie dans le cas de cristallites déposés sur un substrat, les contraintes apparaîtront à l'interface entre les cristallites et le plan sur lequel ils sont déposés. Quand deux cristallites s'approchent l'un de l'autre sur le substrat, les champs de déformation ainsi induits interagissent et causent une répulsion entre les deux cristallites. Les travaux de Cabrera [1] montrent que les forces

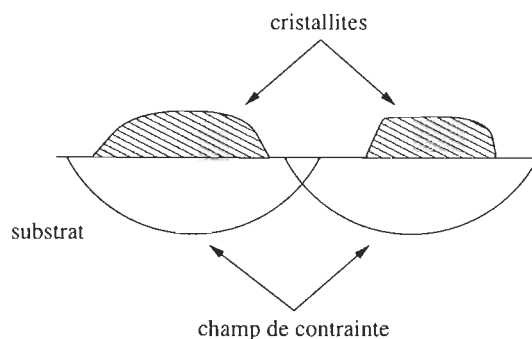


Figure 0.3 Représentation schématique d'un champ de contraintes créé par une paire de cristallites déposée sur un substrat.

présentes sur les cristallites en équilibre sont inversement proportionnelles à leur diamètre respectif, tandis que les forces appliquées sur la surface du substrat, à des grandes distances des cristallites, sont inversement proportionnelles au carré de cette distance. Cabrera a donc conclu que le recouvrement du champ de contraintes induit par les paires de cristallites sur le substrat est responsable de l'existence des forces répulsives entre cristallites (voir fig. 0.3).

Guegusin et al. [31] ont pu formuler les expressions des contraintes causées par les cristallites sur le substrat à grande distance.

Cette brève introduction aux champs de contrainte qui résultent de la déposition des cristallites sur une surface, nous donne une idée des interactions élastiques qui peuvent être créées dans le substrat. La description analytique de ces interactions élastiques est extrêmement complexe. Elle a été faite par Cabrera [1], Stoop [32] et Zanghi et al. [33].

Les résultats des calculs numériques réalisés par Zanghi, Métois et Kern concernant les interactions élastiques entre les petits cristallites prouvent que les forces dérivées de ces interactions existent et sont de l'ordre de $5 \cdot 10^{-7} \text{ dyne}^1$ pour

¹ 1 dyne = $10^{-5} N$.

deux cristallites mis en contact dans le cas du couple Au/(100)KCl avec une densité de $1,6 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-2}$ et un diamètre moyen de 42 \AA [22]. Dans notre travail de recherche, nous allons déterminer la valeur numérique de ces forces dans le cas de cristallites d'Au déposés sur un plan de clivage (100)FLi. Ces forces d'interaction dérivent du potentiel intercristallite u donné par l'équation suivante :

$$F(R) = -\frac{du}{dx}.$$

avec $x = \frac{R}{\langle d \rangle}$, où R est la distance entre deux cristallites et $\langle d \rangle$ le diamètre moyen des cristallites. Une barrière d'activation ΔG donnée par l'équation ci-dessous doit être surmontée au cours du choc entre cristallites afin de réaliser l'acte de coalescence.

$$\Delta G = \int_0^\infty F(x)dx.$$

À partir de cette barrière d'activation, nous pouvons exprimer un coefficient d'efficacité à la réussite d'un acte de coalescence sous la forme :

$$\delta = \exp\left(-\frac{\Delta G}{R^*T}\right).$$

où R^* est la constante des gaz parfaits et T la température du substrat lors de la mise en équilibre de la collection de cristallites.

Zanghi [10] a été le premier à utiliser les fonctions de distribution radiales dans le but de confirmer l'existence des forces d'interaction entre les cristallites d'une couche mince déposée sur un substrat. Il a obtenu des résultats sur des plages de 3500 cristallites. Puisqu'il a considéré un système isotrope, les fonctions obtenues sont des fonctions de distribution radiales ².

² Dans un système à n particules, quand la probabilité d'apparition d'un événement est reliée à l'apparition d'un autre événement, on peut introduire le concept de fonction de corrélation $C^{(n)}$. Elle représente le facteur par lequel la probabilité d'obtenir une configuration donnée de n particules diffère de sa valeur si les probabilités étaient indépendantes. Lorsqu'on est en présence de forces intercristallites centrales, la fonction de corrélation est appelée force de distribution radiale.

Robins et al. [14] ont fait une étude similaire à celle de Zanghi quant à la taille et à la distribution spatiale de cristallites d'or qui contribuent à la croissance d'un film déposé sous ultra-vide sur NaCl. Leurs observations confirment aussi l'existence des forces d'interaction et montrent l'influence de ces forces pour la répartition des cristallites sur un plan de clivage et pour la coalescence.

En 1994, Guerchi [35] a remarqué (tout en s'inspirant des travaux de Kappus 1978) que les fonctions de corrélation peuvent être différentes dans le cas des systèmes de cristallites en interaction élastique.

En 1995, Robado [36] a divisé la surface du substrat ((100)KCl) en 6 cadrans de 60 degrés. Il a choisi 60 degrés afin d'avoir un grand nombre de cristallites (~ 500000). Il a remarqué que les fonctions de distribution radiales correspondant aux cadrans adjacents étaient différentes et que certaines présentaient une symétrie. Il a alors conclu que les potentiels d'interaction provenant de ces fonctions dépendent de la direction suivant laquelle les cristallites interagissent. Cependant, cette technique présente un inconvénient. En effet, on travaille sur un plan de clivage qui présente une anisotropie importante. Il en résulte que les fonctions de distribution radiales extraites ne représentent qu'une valeur moyenne du comportement de la collection de cristallites. Dans le cas de notre étude, nous avons réduit l'angle des cadrans à 3 degrés.

Avec la même méthode que celle proposée par Zanghi, nous avons fait une étude analytique des fonctions de distribution radiales mais sur des cadrans de faible ouverture (3 degrés). Ces dernières sont obtenues à partir de la condensation d'une vapeur métallique d'or sur le plan de clivage (100)FLi.

Le but de notre recherche est d'étudier le comportement d'une collection de cristallites d'or déposé sur le plan (100)FLi et de mettre en évidence l'anisotropie du substrat. A cet effet, nous allons évaluer le potentiel d'interaction entre cristal-

lites, les forces d'interaction et le facteur d'efficacité de chocs δ ³.

Le mémoire est organisé comme suit : le chapitre I décrit les fonctions de corrélation et les fonctions de distribution radiales. L'approximation de Born-Green-Yvon a été formulée dans le chapitre II. Dans le chapitre III, nous examinerons la relation entre le potentiel d'interaction d'une paire de cristallites et la fonction de distribution radiale. Nous décrirons, dans le chapitre IV, la technique de mesure des fonctions de distribution radiales et les conditions expérimentales. Les procédures expérimentales et d'analyse ainsi que le montage expérimental utilisé sont décrits dans le chapitre V. La partie analyse numérique est résumée dans le chapitre VI. Les résultats les plus importants et la discussion sont présentés dans le chapitre VII. Enfin, nous présentons une conclusion générale.

La contribution originale de notre travail réside, d'une part, dans la précision des données expérimentales obtenues et, d'autre part, dans la méthode numérique utilisée.

³ ou facteur d'efficacité à l'acte de coalescence.

CHAPITRE I

FONCTIONS DE CORRELATION ET FONCTIONS DE DISTRIBUTION RADIALES

Nous définirons dans ce chapitre les fonctions de corrélation, leurs propriétés et les fonctions de distribution radiales. Nous déterminons ensuite les interactions entre cristallites dans le cas d'un système bidimensionnel.

1.1 Configuration d'une collection de cristallites.

La plupart des calculs qui suivent ont été traités par Hill [23] pour le cas d'un système tridimensionnel. Nous allons faire la même démarche pour le cas d'un fluide réel à deux dimensions. Dans notre cas, le paramètre de couplage introduit par Hill est pris comme étant égal à 1. Nous avons considéré le système de cristallites comme un fluide parfait à deux dimensions.

Considérant un système de N particules (cristallites) sur une surface S d'un substrat (plan de clivage) porté à la température T , on s'intéresse à la probabilité d'observer les différentes configurations de cet ensemble de cristallites.

À partir de ces fonctions de probabilité, nous allons déduire toutes les fonctions thermodynamiques du système. Entre autres, l'énergie potentielle U du système

(cristallites en équilibre dynamique sur un plan) donnée par l'équation :

$$U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) = \sum_{1 \leq i < j \leq N} u(\mathbf{r}_{ij}). \quad (1.1)$$

où $u(\mathbf{r}_{ij})$ est le potentiel d'interaction entre une paire de cristallites i et j distants de \mathbf{r}_{ij} . Les lois de la physique statistique nous amènent à travailler avec une distribution canonique puisqu'il s'agit d'un système fermé. Donc la probabilité que les particules $1, 2, \dots, N$ soient respectivement dans les éléments de surface $d\mathbf{r}_1, d\mathbf{r}_2, \dots, d\mathbf{r}_N$ est égale à :

$$\frac{\exp[-U/kT] d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N}{Z}, \quad (1.2)$$

où Z est la fonction de partition définie par :

$$Z = \int_S \dots \int \exp[-U/kT] d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N. \quad (1.3)$$

k étant la constante de Boltzmann.

La probabilité que le cristallite 1 se trouve dans l'élément de surface $d\mathbf{r}_1$ à la position \mathbf{r}_1 par rapport à une origine, le cristallite 2 dans $d\mathbf{r}_2$ à $\mathbf{r}_2 \dots$ et le cristallite N dans $d\mathbf{r}_N$ à \mathbf{r}_N , est donnée par l'équation (1.4) :

$$P^{(N)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N = \frac{\exp[-U/kT] d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_N}{Z}. \quad (1.4)$$

La probabilité $P^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n$ pour que le cristallite 1 soit observé dans $d\mathbf{r}_1$ à \mathbf{r}_1 , le cristallite 2 dans $d\mathbf{r}_2$ à $\mathbf{r}_2 \dots$ et cristallite n dans $d\mathbf{r}_n$ à \mathbf{r}_n , indépendamment de la configuration des $N-n$ cristallites restants, est la somme de toutes les probabilités (1.4) compatible :

$$P^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{\int_S \dots \int \exp[-U/kT] d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N}{Z}. \quad (1.5)$$

Il s'ensuit que la probabilité $\rho^{(n)}$ d'observer un cristallite 1 (pas nécessairement le cristallite identifié) dans l'élément de surface $d\mathbf{r}_1$ à \mathbf{r}_1 , un second dans $d\mathbf{r}_2$ à \mathbf{r}_2, \dots et un autre dans $d\mathbf{r}_N$ à \mathbf{r}_N est donné par l'équation :

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{N!}{(N-n)!} P^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n), \quad (1.6)$$

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{\int_S \dots \int \exp[-U/kT] d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N}{Z}. \quad (1.7)$$

Le facteur $\frac{N!}{(N-n)!}$ montre qu'il y a N choix possibles pour qu'un cristallite soit dans $d\mathbf{r}_1$ à \mathbf{r}_1 , $N-1$ choix pour un second dans $d\mathbf{r}_2$ à \mathbf{r}_2, \dots et $N-n+1$ pour $d\mathbf{r}_n$ ou un total de :

$$N(N-1) \dots (N-n+1) = \frac{N!}{(N-n)!}. \quad (1.8)$$

En normalisant l'équation (1.5), on obtient la relation :

$$\int_S \dots \int P^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n = 1, \quad (1.9)$$

il s'ensuit que :

$$\int_S \dots \int \rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n = \frac{N!}{(N-n)!}. \quad (1.10)$$

1.2 Fonctions de densité de probabilité $\rho^{(n)}$ et leurs propriétés (cas d'un système isotrope).

Considérons la plus simple fonction de distribution $\rho^{(1)} d\mathbf{r}_1$. Elle représente la probabilité pour qu'un cristallite quelconque du système se trouve dans l'élément de surface $d\mathbf{r}_1$ à \mathbf{r}_1 par rapport à une origine spécifiée si la configuration du système est observée (fig. 1.1).

Dans le cas d'un système cristallin, $\rho^{(1)}$ serait une fonction périodique qui présente un maximum aux noeuds du réseau. Par contre, dans le cas d'une collection de cristallites sur un plan, la probabilité de trouver un cristallite dans un élément de surface $d\mathbf{r}_1$ à \mathbf{r}_1 à l'intérieur de la surface S est équivalente pour tous les cristallites et elle est indépendante de \mathbf{r}_1 si, de plus, le système est homogène (voir fig. 1.1) ¹. La somme de toutes les probabilités de densité pour $n = 1$ s'écrit :

¹ Dans un système isotrope et homogène, toutes les positions des cristallites dans le plan du substrat sont équiprobables à condition que tous les autres cristallites puissent occuper des positions arbitraires.

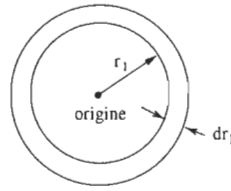


Figure 1.1 Élément de surface ($2\pi r_1 dr_1$).

$$\int_S \rho^{(1)} d\mathbf{r}_1 = \rho^{(1)} \int_S d\mathbf{r}_1 = \rho^{(1)} S. \quad (1.11)$$

À partir de l'équation (1.10), on a :

$$\int_S \rho^{(1)} d\mathbf{r}_1 = N. \quad (1.12)$$

En combinant (1.11) et (1.12), on trouve la relation suivante :

$$\rho^{(1)} = N/S = \rho_0, \quad (1.13)$$

où ρ_0 représente le nombre de cristallites par unité de surface sur le substrat pour des systèmes isotropes.

Considérons à présent $\rho^{(2)} d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2$, la probabilité pour qu'un cristallite du système se trouve dans $d\mathbf{r}_1$ à \mathbf{r}_1 et un second dans $d\mathbf{r}_2$ à \mathbf{r}_2 . Dans le cas d'un système ordonné (système cristallin), $\rho^{(2)}$ ne dépend que de \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 même si r_{12} est très grand ². Si, de plus, le système est isotrope, $\rho^{(2)}$ dépend seulement de r_{12} :

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho^{(2)}(r_{12}). \quad (1.14)$$

L'équation (1.10) devient, pour $n = 2$:

$$\int_S \int_S \rho^{(2)}(r_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = S \int_S \rho^{(2)}(r_{12}) d\mathbf{r}_{12} = N (N - n). \quad (1.15)$$

² $r_{12} = |\mathbf{r}_{12}| = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$

Dans le cas d'une distribution de cristallites complètement aléatoire, pour laquelle la probabilité de trouver une particule 1 dans $d\mathbf{r}_1$ est indépendante de la probabilité de trouver 2 dans $d\mathbf{r}_2$, etc ..., $P^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ s'écrit :

$$P^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = P^{(1)}(\mathbf{r}_1) P^{(1)}(\mathbf{r}_2) \dots P^{(1)}(\mathbf{r}_n). \quad (1.16)$$

La densité de probabilité s'écrit alors :

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2) \dots \rho^{(1)}(\mathbf{r}_n), \quad (1.17)$$

$$\rho^{(n)} = \rho_0^n \frac{N!}{(N-n)!}. \quad (1.18)$$

Dans le cas où les n probabilités $\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1), \dots, \rho^{(1)}(\mathbf{r}_n)$ ne sont pas indépendantes, nous devons introduire une fonction de corrélation $C^{(n)}$.

1.3 Fonctions de corrélation et leurs propriétés pour des systèmes isotropes.

Quand la probabilité de trouver une particule 1 dans $d\mathbf{r}_1$ à \mathbf{r}_1 dépend de la probabilité que la particule 2 soit dans $d\mathbf{r}_2$ à \mathbf{r}_2 etc..., on peut introduire une fonction de corrélation $C^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ ³ représentant le facteur par lequel $P^{(n)}$ dévie de sa valeur si les probabilités étaient indépendantes. La fonction de corrélation est définie par :

$$P^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = P^{(1)}(\mathbf{r}_1) P^{(1)}(\mathbf{r}_2) \dots P^{(1)}(\mathbf{r}_n) C^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n). \quad (1.19)$$

Il est évident que pour $n = 1$, $C^{(1)} = 1$. Alternativement, on peut définir une autre fonction de corrélation $g^{(n)}$ en passant aux fonctions de densité de probabilité par la relation suivante :

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2) \dots \rho^{(1)}(\mathbf{r}_n) g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n). \quad (1.20)$$

³ Il existe une certaine corrélation entre les dispositions mutuelles des divers cristallites, par suite de leur interaction; ceci veut dire que si on considère simultanément deux cristallites et que la position du premier est donnée, celle du second n'est pas équiprobable.

Les deux fonctions de corrélation sont reliées par la relation suivante :

$$\begin{aligned}
 g^{(n)} &= \frac{C^{(n)} N!}{N^n (N-n)!}, \\
 &= C^{(n)} \left[1 - \frac{n(n-1)}{2N} + \dots \right], \\
 &= C^{(n)} \left[1 + O\left(\frac{1}{N}\right) \right].
 \end{aligned} \tag{1.21}$$

Dans le cas d'une distribution aléatoire ou indépendante, $C^{(n)} = 1$ et nous pouvons écrire :

$$g^{(n)} = \left[1 + O\left(\frac{1}{N}\right) \right]. \tag{1.22}$$

Les fonctions de corrélation jouent le même rôle que les fonctions de distribution radiales mais dans une direction donnée. Nous allons utiliser les fonctions $g^{(n)}$ puisque $g^{(2)}$ est plus facile à manipuler que $C^{(2)}$, mais cette dernière peut toujours être trouvée à partir de l'équation (1.21). Dans le cas d'un fluide ou encore d'un système isotrope, la fonction de corrélation $g^{(n)}$ a les propriétés suivantes :

1) La définition (1.20) se simplifie :

$$\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \rho_0^n g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n); \tag{1.23}$$

2) À partir de l'équation (1.7) et (1.13), $g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ s'écrit :

$$g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{S^n N!}{N^n (N-n)!} \frac{\int_S \dots \int \exp[-U/kT] d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N}{Z}; \tag{1.24}$$

3) La normalisation de $g^{(n)}$ s'écrit :

$$\int_S \dots \int g^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) d\mathbf{r}_1 \dots d\mathbf{r}_n = \frac{S^n N!}{N^n (N-n)!}; \tag{1.25}$$

4) $\rho^{(2)}$ dépend seulement de la distance intercrystallite $r_{12} = |\mathbf{r}_1 - \mathbf{r}_2|$ puisque les forces mises en jeu sont centrales :

$$\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \rho^{(2)}(r_{12}), \quad (1.26)$$

$$\frac{1}{S} \int_S g^{(2)}(r_{12}) d\mathbf{r}_{12} = 1 - \frac{1}{N}, \quad (1.27)$$

$$\rho_0 \int_S g^{(2)}(r_{12}) d\mathbf{r}_{12} = (N - 1). \quad (1.28)$$

La fonction de corrélation de paire $g^{(2)}$ conduit, pour un système où les forces intercrystallites sont centrales, à la *fonction de distribution radiale* $g(r)$ obtenue expérimentalement par les méthodes de diffraction X (Eisenstein et Gingrich, 1942; Gingrich 1943) et de la microscopie électronique [13]. Elle est déterminée en calculant le nombre moyen de cristallites à une distance comprise entre r et $r + dr$ d'un cristallite spécifié pris comme origine. Il s'ensuit que la probabilité qu'un cristallite particulier soit dans $d\mathbf{r}_1$ au point \mathbf{r}_1 quand un autre se trouve dans $d\mathbf{r}_2$ au point \mathbf{r}_2 est :

$$(N - 1) P^{(2)}(\mathbf{r}_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 = \frac{\rho_0^2}{N} g^{(2)}(r_{12}) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2. \quad (1.29)$$

Si un cristallite donné est fixé au point \mathbf{r}_1 , la probabilité d'observer un deuxième cristallite (non spécifié) dans $d\mathbf{r}_2$ au point \mathbf{r}_2 est égale à :

$$cte. \times g^{(2)}(r_{12}) d\mathbf{r}_{12}. \quad (1.30)$$

La normalisation de (1.30) nous donne la valeur de la constante :

$$cte. \times \int_S g^{(2)}(r_{12}) d\mathbf{r}_{12} = (N - 1), \quad (1.31)$$

En comparant (1.28) et (1.31), on déduit :

$$cte. = \rho_0, \quad (1.32)$$

qui est le nombre de cristallites par unité de surface. Le nombre de cristallites se trouvant à une distance, variant de r à $r + dr$, d'un cristallite spécifié est donc ⁴ :

$$\rho_0 g^{(2)}(r) r dr. \quad (1.33)$$

L'intégration de (1.33) sur toute la surface nous donne :

$$\rho_0 \int_S g^{(2)}(r) r dr = (N - 1). \quad (1.34)$$

Les équations (1.33) et (1.34) caractérisent la fonction de distribution radiale expérimentale $g(r)$. C'est pour cette raison qu'on va omettre dans la suite l'exposant 2 de $g^{(2)}(r)$.

⁴ $d\mathbf{r}_{12} = 2\pi r dr$ en coordonnées polaires

CHAPITRE II

APPROXIMATION DE BORN-GREEN-YVON

Dans le but de déterminer les potentiels d'interaction entre cristallites d'or déposés sur le plan de clivage (100)FLi, nous allons utiliser les équations de *Born, Green et Yvon*. Ces équations vont nous permettre d'extraire le potentiel d'interaction entre paires à partir des fonctions de distribution radiales expérimentales. La forme générale de la théorie de BGY a été établie la première fois par Bogolubov et Born en 1946 pour des systèmes tridimensionnels. En 1978, Kappus [39] déduit une forme intégral-différentielle de l'approximation de BGY pour des systèmes bidimensionnels dans le cas d'interaction anisotropique. Par ailleurs, Chan [27] avait trouvé ces équations pour des systèmes isotropes. Dans la plupart des théories utilisées pour les couches minces, on suppose que le système de cristallites se comporte comme un liquide et que les interactions entre cristallites sont isotropes. Cependant, comme nous le montrerons plus loin, cette hypothèse n'est pas toujours vérifiée. Dans notre cas, la collection de cristallites est en interaction élastique avec le substrat et l'anisotropie joue un rôle dominant. En conséquence, nous allons appliquer les approximations de BGY formulées dans le cas d'un système bidimensionnel isotrope à un système anisotrope. Les cristallites seront caractérisés sur le substrat par leurs coordonnées (x,y) .

Nous allons tout d'abord donner les différentes démarches pour arriver aux équations de BGY. En premier lieu, nous allons réécrire les fonctions de $\rho^{(n)}$ sous une forme exploitable numériquement.

2.1 Développement de la fonction $\rho^{(n)}$ vers une forme exploitable numériquement.

On peut transformer la relation (1.7) en une forme intégrro-différentielle en appliquant l'opérateur logarithme à chaque membre de cette relation :

$$\begin{aligned} \ln \rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) &= \ln \frac{N!}{(N-n)!} - \ln Z \\ &+ \ln \int_S \dots \int \exp[-U/kT] d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N. \end{aligned} \quad (2.1)$$

Nous allons considérer maintenant l'effet sur $\rho^{(n)}$ d'un changement dans la position du cristallite 1. Pour cela, différencions l'équation (2.1) par rapport aux coordonnées du cristallite 1 :

$$\nabla_1 \ln \rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = -\frac{1}{kT} \frac{\int_S \dots \int \exp[-U/kT] \nabla_1 (U) d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N}{\int_S \dots \int \exp[-U/kT] d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N}. \quad (2.2)$$

L'opérateur gradient ∇_1 n'agit que sur les coordonnées de la particule 1. On a alors ¹ :

$$\begin{aligned} \nabla_1 U(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) &= \sum_{i=2}^N \nabla_1 u(\mathbf{r}_{1i}) \\ &= \sum_{i=2}^n \nabla_1 u(\mathbf{r}_{1i}) + \sum_{i=n+1}^N \nabla_1 u(\mathbf{r}_{1i}). \end{aligned} \quad (2.3)$$

L'expression (2.2) devient :

$$\begin{aligned} -kT \nabla_1 \ln \rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) &= \sum_{i=2}^n \frac{\int_S \dots \int \exp[-U/kT] \nabla_1 u(\mathbf{r}_{1i}) d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_n}{\int_S \dots \int \exp[-U/kT] d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_n} \\ &+ \sum_{i=n+1}^N \frac{\int_S \dots \int \exp[-U/kT] \nabla_1 u(\mathbf{r}_{1i}) d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_n}{\int_S \dots \int \exp[-U/kT] d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_n}. \end{aligned} \quad (2.4)$$

¹ La fonction de partition Z ne dépend pas des coordonnées des N particules.

La sommation $\sum_{i=2}^n \nabla_1 u(\mathbf{r}_{1i})$ de l'équation (2.4) est indépendante de $\mathbf{r}_{n+1}, \dots, \mathbf{r}_N$.
On peut la réécrire :

$$-kT \nabla_1 \ln \rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \sum_{i=2}^n \nabla_1 u(\mathbf{r}_{1i}) + \sum_{i=n+1}^N \int_S \nabla_1 u(\mathbf{r}_{1i}) A d\mathbf{r}_i. \quad (2.5)$$

où A est exprimé par l'équation suivante :

$$A = \frac{\int_S \dots \int \exp[-U/kT] d\mathbf{r}_{n+1} \dots dr_{i-1} dr_{i+1} \dots d\mathbf{r}_N}{\int_S \dots \int \exp[-U/kT] d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_N}, \quad (2.6)$$

Le terme A peut être réécrit en divisant et multipliant par Z :

$$\begin{aligned} & \frac{\int_S \dots \int \exp[-U/kT] d\mathbf{r}_{n+1} \dots dr_{i-1} dr_{i+1} \dots d\mathbf{r}_n / Z}{\int_S \dots \int \exp[-U/kT] d\mathbf{r}_{n+1} \dots d\mathbf{r}_n / Z}, \\ A &= \frac{P^{(n+1)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{r}_i)}{P^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)}, \\ &= \frac{1}{(N-1)} \frac{\rho^{(n+1)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{r}_i)}{\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)}. \end{aligned} \quad (2.7)$$

En tenant compte de (2.7), l'équation (2.5) devient :

$$\begin{aligned} & -kT \nabla_1 \ln \rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \\ & \sum_{i=2}^n \nabla_1 u(\mathbf{r}_{1i}) + \frac{1}{(N-n)} \sum_{i=n+1}^N \int_S \frac{\rho^{(n+1)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{r}_i)}{\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)} \nabla_1 u(\mathbf{r}_{1i}) dr_i. \end{aligned} \quad (2.8)$$

L'intégrale

$$\int_S \frac{\rho^{(n+1)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{r}_i)}{\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)} \nabla_1 u(\mathbf{r}_{1i}) dr_i \quad (2.9)$$

est indépendante de l'indice i et garde la même valeur pour les $(N-n)$ termes de la somme $\sum_{i=n+1}^N$. En prenant $i = n+1$, on a alors :

$$\begin{aligned}
-kT \nabla_1 \ln \rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) &= \sum_{i=2}^n \nabla_1 u(\mathbf{r}_{1i}) + \\
\int_S \frac{\rho^{(n+1)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n, \mathbf{r}_i)}{\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)} \nabla_1 u(\mathbf{r}_{1i}) d\mathbf{r}_{n+1}.
\end{aligned} \tag{2.10}$$

Pour $n = 2$, l'équation (2.10) s'écrit :

$$-kT \nabla_1 \ln \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) = \nabla_1 u(\mathbf{r}_{12}) + \int_S \frac{\rho^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)} \nabla_1 u(\mathbf{r}_{13}) d\mathbf{r}_3. \tag{2.11}$$

À partir de cette équation, on constate que le calcul théorique de la fonction de distribution $n = 2$, entraîne nécessairement la fonction $n = 3$. La relation (2.11) représente l'équation générale de Born-Green-Yvon. Pour $n = 1$, l'équation (2.11) devient :

$$-kT \rho^{(1)} \nabla_1 \ln \rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) = \int_S \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \nabla_1 u(\mathbf{r}_{12}) d\mathbf{r}_2. \tag{2.12}$$

Le membre de gauche de cette équation s'annule puisque $\rho^{(1)}$ est une constante égale à ρ_0 (1.14). On obtient alors la deuxième équation de base que nous utiliserons dans les calculs ultérieurs (chap. III) :

$$\int_S \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \nabla_1 u(\mathbf{r}_{12}) d\mathbf{r}_2 = 0. \tag{2.13}$$

2.2 Signification physique de l'équation (2.11).

L'analyse du contenu de l'équation (2.11) nous permet de faire les remarques suivantes :

- 1) Le terme de droite $\nabla_1 u(\mathbf{r}_{12})$ représente la force exercée par le cristallite 2 sur le cristallite 1.
- 2) Le terme $\rho^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) d\mathbf{r}_3 / \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ se trouvant sous le signe intégrale représente, en tenant compte de la définition antérieure de $\rho^{(n)}$, la probabilité de trouver un troisième cristallite dans $d\mathbf{r}_3$ à \mathbf{r}_3 quand deux cristallites sont à \mathbf{r}_1 et \mathbf{r}_2 dans les éléments de surface $d\mathbf{r}_1$ et $d\mathbf{r}_2$.

- 3) $\frac{\rho^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)} \nabla_1 u(r_{13}) d\mathbf{r}_3$ représente donc la force exercée par le cristallite 3 sur le cristallite 1.
- 4) L'intégration du terme ci-dessus représente la force moyenne exercée par tous les cristallites (excepté le 2) sur le cristallite dans l'élément de surface $d\mathbf{r}_1$.

La relation (2.11) représente l'équation générale de Born-Green-Yvon. Elle peut être appliquée à une collection de cristallites comme à un fluide, car jusqu'à maintenant on n'a pas utilisé les propriétés physiques du système. La difficulté dans la résolution de l'équation (2.11) réside en ce que le noyau de l'intégrale contient une fonction inconnue $\rho^{(3)}$ dont la détermination expérimentale est une opération délicate. Cette fonction est définie comme la densité de probabilité de trouver simultanément trois cristallites aux positions \mathbf{r}_1 , \mathbf{r}_2 et \mathbf{r}_3 .

Effectivement, la relation (2.10) pour $n = 1, 2, \dots, N$ mène à une série d'équations différentielles dont les inconnues sont les $\rho^{(n)}$. Chacune de ces équations, exceptée la dernière, comprend la solution de la suivante. Le dénouement de cette difficulté peut s'effectuer grâce à une approximation appelée *approximation de superposition*.

2.3 Approximation de superposition.

Kirkwood [34] introduit l'approximation de superposition dans le but de casser l'interdépendance entre les $\rho^{(n)}$. Elle consiste à négliger l'effet de la non-additivité de l'énergie que crée chaque paire de particules et de supposer par conséquent que la probabilité $P^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3$ de trouver les cristallites 1, 2 et 3 dans $d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3$ est proportionnelle au produit des trois probabilités de présence de deux cristallites :

$$P^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 = B * (P^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2) (P^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_3) (P^{(2)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3), \quad (2.14)$$

où B est une constante. D'autre part, si les probabilités sont indépendantes, (2.14) devient :

$$P^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 = (P^{(1)}(\mathbf{r}_1) d\mathbf{r}_1) (P^{(1)}(\mathbf{r}_2) d\mathbf{r}_2) (P^{(1)}(\mathbf{r}_3) d\mathbf{r}_3). \quad (2.15)$$

En comparant (2.14) et (2.15), on détermine la valeur de B :

$$B = \frac{1}{P^{(1)}(\mathbf{r}_1) P^{(1)}(\mathbf{r}_2) P^{(1)}(\mathbf{r}_3) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3}.$$

L'équation (2.14) devient ainsi :

$$P^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) d\mathbf{r}_1 d\mathbf{r}_2 d\mathbf{r}_3 = \frac{P^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) P^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) P^{(2)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{P^{(1)}(\mathbf{r}_1) P^{(1)}(\mathbf{r}_2) P^{(1)}(\mathbf{r}_3)}. \quad (2.16)$$

En passant aux densités de probabilité et en utilisant la relation (1.6), $\rho^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)$ devient :

$$\begin{aligned} \rho^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) &= \frac{N!}{(N-3)!} \frac{(N-2)!(N-2)!(N-2)!}{(N-1)!(N-1)!(N-1)!} * \\ &\quad \frac{\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) \rho^{(2)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{\rho^{(1)}(\mathbf{r}_1) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_2) \rho^{(1)}(\mathbf{r}_3)}. \end{aligned} \quad (2.17)$$

On peut négliger le terme :

$$\begin{aligned} \frac{N!}{(N-3)!} \frac{(N-2)!(N-2)!(N-2)!}{(N-1)!(N-1)!(N-1)!} &= \frac{N(N-2)}{(N-1)^2} = 1 - \frac{1}{(N-1)^2} \\ &= 1 + O\left(\frac{1}{N^2}\right). \end{aligned}$$

L'équation (2.17) devient :

$$\rho^{(3)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3) = \frac{\rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) \rho^{(2)}(\mathbf{r}_2, \mathbf{r}_3)}{\rho_0^3}. \quad (2.18)$$

La relation (2.18) représente l'approximation de superposition de Kirkwood.

2.4 Conclusion.

La combinaison de l'équation générale de BGY (2.11) et de l'approximation de superposition de Kirkwood donne la première équation de base qui nous sera utile dans l'établissement de l'intégrale de BGY.

$$\begin{aligned}
 -kT \nabla_1 \ln \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2) &= \nabla_1 u(\mathbf{r}_{12}) \\
 + \frac{1}{\rho_0^3} \int_S \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) \rho^{(2)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_3) \nabla_1 u(\mathbf{r}_{13}) d\mathbf{r}_3. & \quad (2.19)
 \end{aligned}$$

Cette équation est utilisée dans le chapitre suivant pour déterminer la relation entre le potentiel d'interaction de deux cristallites et la fonction de distribution radiale dans le cas d'interactions isotropes.

L'équation (2.19) est une équation intégrale-différentielle qui ne possède pas de solution analytique. Nous voyons donc immédiatement que la détermination du potentiel d'interaction $u(\mathbf{r}_{12})$ ne peut se faire que par une méthode itérative.

CHAPITRE III

RELATION ENTRE LE POTENTIEL D'INTERACTION DE DEUX CRISTALLITES ET LA FONCTION DE DISTRIBUTION RADIALE DANS LE CAS D'INTERACTIONS ISOTROPES

L'équation intégrale reliant la fonction de distribution radiale expérimentale $g(r)$ (voir chap. II) et le potentiel intercristallite $u(r)$ a été étudiée dans un premier lieu par Croxton (1974) pour un système tridimensionnel. En 1956, Hill [23] a déduit les équations de BGY pour un système tridimensionnel. En 1964, Johnson et al. ont présenté la méthode pour convertir les équations de BGY et PY ¹ pour les liquides à partir des données expérimentales.

Dans notre cas, on s'intéresse à l'analyse d'un système de cristallites déposés sur la surface d'un substrat ionique. On doit tout d'abord lui trouver une représentation afin de lui appliquer les équations de BGY. Dans la plupart des théories utilisées pour les couches minces, on suppose que la collection de cristallites se comporte comme un liquide et que les interactions via le substrat entre cristallites sont isotropes. Donc, nous allons déterminer les équations de BGY pour un système bidimensionnel dans lequel les interactions sont isotropes. Robado [36] a traité le cas anisotropique et il a conclu que c'est un cas généralisé du cas isotrope.

Notre système est un système à deux dimensions car les cristallites sont mobiles sur un plan de clivage. En suivant la démarche de Hill (1956) [23], Chan [26]

¹ voir Appendice A

a reformulé les équations de BGY à 2 dimensions. Ce dernier explicite la forme générale des équations de BGY et les résoud numériquement en utilisant des mesures expérimentales faites par Zanghi et al. [28]. Nous allons reprendre toutes les étapes de calcul qui permettent l'extraction du potentiel d'interaction $u(r)$ à partir de la fonction de distribution radiale dans le cas d'un système à deux dimensions présentant des interactions isotropes.

3.1 Équations de BGY à deux dimensions dans le cas d'interactions isotropes entre cristallites.

On a trouvé dans le chapitre précédent les deux équations de base (2.13) et (2.19) qui permettent l'établissement des équations de BGY. Nous avons aussi caractérisé la fonction de distribution expérimentale $g(r)$ à partir des équations (1.33) et (1.34). Ces fonctions vont être utilisées pour extraire les potentiels d'interaction entre cristallites. Notre système est représenté par une collection homogène et isotrope en faisant l'hypothèse que les forces d'interaction dominantes sont centrales. Ce qui implique que l'énergie potentielle mutuelle de deux cristallites et la densité de probabilité $\rho^{(n)}(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2)$ dépendent seulement de la distance intercristallite $r_{ij} = |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|$. Les équations (2.13) et (2.19) deviennent alors :

$$-kT \nabla_1 \ln \rho^{(2)}(r_{12}) = \nabla_1 u(r_{12}) + \frac{1}{\rho_0^3} \int_S \rho^{(2)}(r_{13}) \rho^{(2)}(r_{23}) \nabla_1 u(r_{13}) d\mathbf{r}_3, \quad (3.1)$$

avec

$$\int_S \rho^{(2)}(r_{12}) \nabla u(r_{12}) d\mathbf{r}_2 = 0. \quad (3.2)$$

Pour simplifier les calculs, nous allons transformer la relation intégral-différentielle (3.1) en une forme purement intégrale. Pour cela, nous allons écrire les gradients dans l'équation (3.1) sous forme explicite :

$$\nabla_1 \ln \rho^{(2)}(r_{12}) = -\frac{\mathbf{r}_{12}}{r_{12}} \frac{d \ln \rho^{(2)}(r_{12})}{dr_{12}}, \quad (3.3)$$

$$\nabla_1 u(r_{12}) = -\frac{\mathbf{r}_{12}}{r_{12}} u'(r_{12}), \quad (3.4)$$

$$\nabla_1 u(r_{13}) = -\frac{\mathbf{r}_{13}}{r_{13}} u'(r_{13}). \quad (3.5)$$

La projection de l'équation (3.1) dans la direction du vecteur unitaire $\frac{\mathbf{r}_{12}}{r_{12}}$ nous donne ² :

$$-kT \frac{d \ln \rho^{(2)}(r_{12})}{dr_{12}} = u'(r_{12}) + \frac{1}{\rho_0^3} \int_S \frac{\mathbf{r}_{12} \cdot \mathbf{r}_{13}}{r_{12} r_{13}} u'(r_{13}) \rho^{(2)}(r_{13}) \rho^{(2)}(r_{23}) d\mathbf{r}_3. \quad (3.6)$$

Nous allons adopter la nomenclature suivante :

$$R = r_{12}, \quad s = r_{13}, \quad r = r_{23}.$$

La relation entre les coordonnées cartésiennes x et y définies dans la figure (3.1) et les coordonnées polaires de la particule 3 est³ :

$$x = \frac{s^2 - r^2 + R^2}{2R},$$

$$y = (s^2 - x^2)^{1/2} = \frac{\Gamma}{2R},$$

$$\Gamma = [2R^2(s^2 + r^2) - R^4 - (s^2 - r^2)^2]^{1/2}.$$

L'équation (3.6) s'écrit en fonction de R , s et r :

$$-kT \frac{d \ln \rho^{(2)}(R)}{dR} = u'(R) + \frac{1}{\rho_0^3} \int_S \frac{s^2 - r^2 + R^2}{2Rs} u'(s) \rho^{(2)}(s) \rho^{(2)}(r) d\mathbf{r}_3. \quad (3.7)$$

Sachant que le produit scalaire normalisé des vecteurs \mathbf{r}_{12} et \mathbf{r}_{13} est égal à :

$$\frac{\mathbf{r}_{12} \cdot \mathbf{r}_{13}}{r_{12} r_{13}} = \cos \theta = \frac{x}{s} = \frac{s^2 - r^2 + R^2}{2Rs}$$

L'élément de surface $d\mathbf{r}_3$ à deux dimensions peut être exprimé par :

$$d\mathbf{r}_3 = dx dy.$$

² Le symbole prime de u représente la dérivée du potentiel de paire par rapport à son argument.

³ On s'intéresse aux interactions entre les cristallites 1 et 2. Le troisième cristallite est représentatif de tous les autres cristallites.

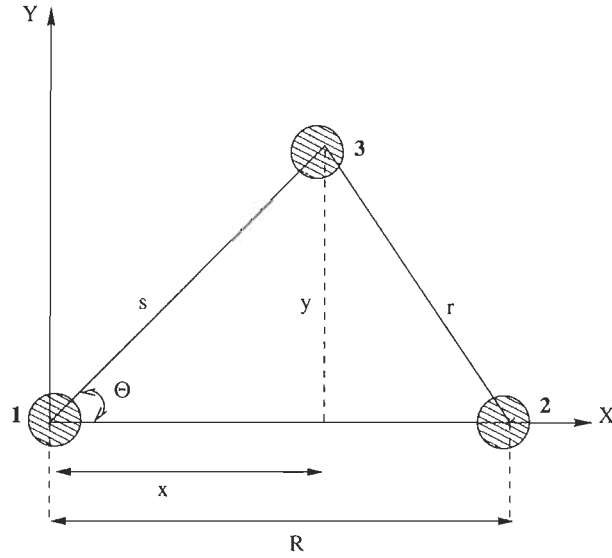


Figure 3.1 Relation entre les coordonnées cartésiennes et polaires.

En coordonnées polaires, il est donné par :

$$d\mathbf{r}_3 = \frac{2sr}{\Gamma} dr ds.$$

Après toutes ces transformations, l'équation (3.7) s'écrit :

$$-kT \frac{d \ln \rho^{(2)}(R)}{dR} = u'(R) + \frac{1}{\rho_0^3} \int_s \frac{s^2 - r^2 + R^2}{R\Gamma} u'(s) \rho^{(2)}(s) \rho^{(2)}(r) r dr ds. \quad (3.8)$$

3.2 Limites d'intégration de l'équation (3.8).

Les variables d'intégration sont r et s . La variable s représente la distance séparant les particules 1 et 3. Donc, mathématiquement les limites de s sont comprises entre 0 et ∞ pour des particules ponctuelles. En tenant compte des limites de s et de l'expression suivante :

$$r^2 = R^2 + s^2 - 2Rs \cos \theta,$$

les bornes inférieures et supérieures r_{min} et r_{max} sont données, respectivement, pour $\cos \theta$ maximal et minimal,

$$0 \leq \theta \leq 2\pi,$$

par :

$$r_{min} = (R^2 + s^2 - 2Rs)^{1/2} = |R - s|,$$

$$r_{max} = (R^2 + s^2 + 2Rs)^{1/2} = R + s,$$

$$|R - s| \leq r \leq R + s.$$

L'équation (3.8) devient :

$$\begin{aligned} -kT \frac{d \ln \rho^{(2)}(R)}{dR} &= u'(R) + \\ \frac{1}{\rho_0^3} \int_0^\infty ds \int_{|R-s|}^{R+s} \frac{s^2 - r^2 + R^2}{R\Gamma} u'(s) \rho^{(2)}(s) \rho^{(2)}(r) r dr. \end{aligned} \quad (3.9)$$

En appliquant à la deuxième équation de base (3.2) les mêmes opérations que celles appliquées à la relation (3.1), on trouve :

$$\int_0^\infty ds \int_{|R-s|}^{R+s} \frac{s^2 - r^2 + R^2}{R\Gamma} u'(s) \rho^{(2)}(s) r dr = 0. \quad (3.10)$$

On multiplie l'équation (3.10) par $\frac{\rho_0^2}{\rho_0^3}$, et l'on obtient :

$$\frac{1}{\rho_0^3} \int_0^\infty ds \int_{|R-s|}^{R+s} \frac{s^2 - r^2 + R^2}{R\Gamma} u'(s) \rho^{(2)}(s) \rho_0^2 r dr = 0. \quad (3.11)$$

En soustrayant l'équation (3.9) de (3.11), on obtient :

$$\begin{aligned} -kT \frac{d \ln \rho^{(2)}(R)}{dR} &= u'(R) + \\ \frac{1}{\rho_0^3} \int_0^\infty ds \int_{|R-s|}^{R+s} \frac{s^2 - r^2 + R^2}{R\Gamma} u'(s) \rho^{(2)}(s) [\rho^{(2)}(r) - \rho_0^2] r dr. \end{aligned} \quad (3.12)$$

3.3 Reformulation de l'équation (3.12).

On rappelle que le but de ce chapitre est de mettre en relation le potentiel d'interaction et la fonction de distribution radiale. Pour cela, nous allons exprimer $\rho^{(2)}$ de l'équation (3.12) en fonction de g . D'après l'équation (1.23) :

$$\rho^{(2)} = \rho_0^2 g. \quad (3.13)$$

l'équation (3.12) devient :

$$-\frac{d}{dR}[kT \ln g(R) + u(R)] = \rho_0 \int_0^\infty u'(s)g(s)ds \int_{|R-s|}^{R+s} \frac{s^2 - r^2 + R^2}{R\Gamma} [g(r) - 1] r dr. \quad (3.14)$$

On définit $g(-r) = g(r)$ pour inclure les valeurs négatives de r . Ceci nous permet de remplacer $|R - s|$ par $R - s$. Si $R < s$, l'expression de la deuxième intégrale en r s'écrit :

$$\begin{aligned} \int_{|R-s|}^{R+s} \frac{s^2 - r^2 + R^2}{R\Gamma} [g(r) - 1] r dr &= \int_{s-R}^{R-s} \frac{s^2 - r^2 + R^2}{R\Gamma} [g(r) - 1] r dr \\ &+ \int_{R-s}^{R+s} \frac{s^2 - r^2 + R^2}{R\Gamma} [g(r) - 1] r dr \\ &= \int_{R-s}^{R+s} \frac{s^2 - r^2 + R^2}{R\Gamma} [g(r) - 1] r dr. \end{aligned} \quad (3.15)$$

Le premier terme du membre droit de l'équation (3.15) est nul car l'argument de l'intégrale est une fonction impaire. L'équation (3.14) devient :

$$-\frac{d}{dR}[kT \ln g(R) + u(R)] = \rho_0 \int_0^\infty u'(s)g(s)ds \int_{R-s}^{R+s} \frac{s^2 - r^2 + R^2}{R\Gamma} [g(r) - 1] r dr. \quad (3.16)$$

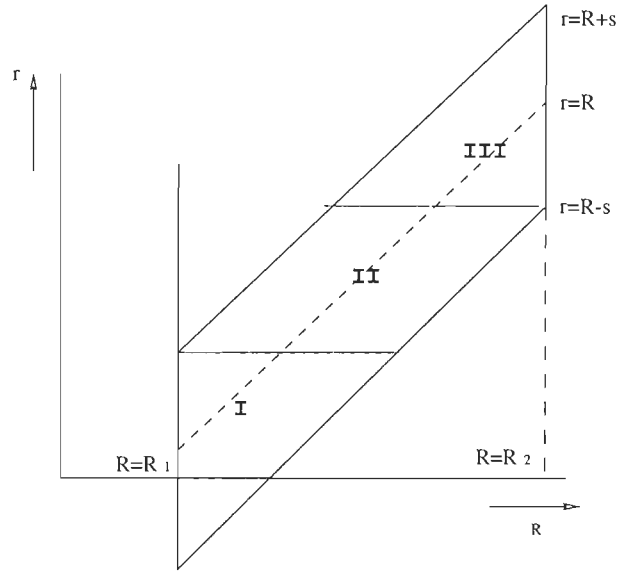


Figure 3.2 Régions d'intégration sur r et s .

Pour mettre en évidence la relation entre le potentiel u et la fonction de distribution radiale g , on intègre l'équation (3.16) par rapport à R entre deux valeurs R_1 et $R_2 = \infty$.

$$kT \ln g(R_1) + u(R_1) = \rho_0 \lim_{R_2 \rightarrow \infty} \int_0^\infty u'(s) g(s) ds \int_{R_1}^{R_2} dR \int_{R-s}^{R+s} \frac{s^2 - r^2 + R^2}{R\Gamma} [g(r) - 1] r dr. \quad (3.17)$$

Le terme $\lim_{R_2 \rightarrow \infty} \ln g(R_2) + u(R_2)$ est nul car les cristallites n'interagissent pas à l'infini. Le potentiel $u(R_2)$ est nul et $g(R_2)$ est égale à 1. Pour calculer les intégrales $\int_{R_1}^{R_2} dR \int_{R-s}^{R+s} dr$, on subdivisera la région d'intégration en trois parties. Les limites de r et R sont indiquées dans la figure (3.2). On inverse l'ordre d'intégration entre r et R et on obtient :

$$\begin{aligned}
& \int_{R_1}^{R_2} dR \int_{R-s}^{R+s} dr = \\
& \int_{R_1-s}^{R_1+s} dr \int_{R_1}^{r+s} dR + \lim_{R_2 \rightarrow \infty} \int_{R_1+s}^{R_2-s} dr \int_{r-s}^{r+s} dR + \lim_{R_2 \rightarrow \infty} \int_{R_2-s}^{R_2+s} dr \int_{r-s}^{R_2} dR \quad (3.18) \\
& \quad (I) \qquad \qquad \quad (II) \qquad \qquad \quad (III)
\end{aligned}$$

Une fois la région d'intégration déterminée, nous allons calculer l'intégrale ci-dessous :

$$\int_A^B \frac{s^2 - r^2 + R^2}{R\Gamma} dR = \int_A^B \frac{R}{\Gamma} dR + (s^2 - r^2) \int_A^B \frac{dR}{R\Gamma}, \quad (3.19)$$

entre deux bornes A et B et les remplacer par leurs propres valeurs dans chaque région d'intégration. L'intégrale est nulle dans la région (II). Dans la région (III), elle reste finie quand $\lim_{R_2 \rightarrow \infty} r(g(r) - 1) \rightarrow 0$ quand $r \rightarrow \infty$. Donc :

$$\lim_{R_2 \rightarrow \infty} \int_{R_2-s}^{R_2+s} dr \int_{r-s}^{R_2} \frac{s^2 - r^2 + R^2}{R\Gamma} dR = 0. \quad (3.20)$$

Finalement l'équation (3.17) se réduit à :

$$\begin{aligned}
& kT \ln g(R_1) + u(R_1) = \\
& \rho_0 \int_0^\infty u'(s) g(s) ds \int_{R_1-s}^{R_1+s} r[g(r) - 1] dr \int_{R_1}^{r+s} \frac{s^2 - r^2 + R^2}{R\Gamma} dR. \quad (3.21)
\end{aligned}$$

On pose :

$$\begin{aligned}
I(R_1, r + s) &= \int_{R_1}^{r+s} \frac{s^2 - r^2 + R^2}{R\Gamma} dR, \\
&= \frac{1}{2} [\sin^{-1}(Z_1) - \sin^{-1}(Z_2)], \quad (3.22)
\end{aligned}$$

où :

$$Z_1 = \frac{R_1^2 - (s^2 + r^2)}{2rs}, \quad (3.23)$$

et

$$Z_2 = \frac{(s^2 + r^2)R_1^2 - (s^2 - r^2)}{2rsR_1^2}. \quad (3.24)$$

Les détails des calculs de ces intégrations sont indiqués dans l'Appendice B.

$$kT \ln g(R_1) + u(R_1) = \frac{\rho_0}{2} \int_0^\infty u'(s)g(s)ds \int_{R_1-s}^{R_1+s} r[g(r) - 1][\sin^{-1}(Z_1) - \sin^{-1}(Z_2)] dr. \quad (3.25)$$

Nous réécrivons l'équation (3.25) de la façon suivante⁴ :

$$u(R) = -kT \ln g(R) + \rho_0 I_{BGY}(R), \quad (3.26)$$

où :

$$I_{BGY}(R) = \int_0^\infty u'(s)g(s)K_{BGY}(R,s)ds, \quad (3.27)$$

et

$$K_{BGY}(R,s) = \frac{1}{2} \int_{R-s}^{R+s} r[g(r) - 1][\sin^{-1}(Z_1) - \sin^{-1}(Z_2)]dr, \quad (3.28)$$

avec

$$Z_1 = \frac{R^2 - (s^2 + r^2)}{2rs}, \quad (3.29)$$

$$Z_2 = \frac{(s^2 + r^2)R^2 - (s^2 - r^2)^2}{2rsR^2}. \quad (3.30)$$

L'équation (3.26) représente *l'approximation de Born-Green-Yvon* à deux dimensions dans le cas d'interactions isotropes.

3.4 Conclusion.

En adaptant les deux équations de base (2.13) et (2.19) à un système isotrope, on a pu extraire l'approximation mathématique permettant d'obtenir le potentiel

⁴ R_1 est une variable arbitraire, on la remplace par R .

d'interaction $u(R)$ connaissant la fonction de distribution radiale. La prochaine étape consiste à déterminer numériquement $u(R)$ à l'aide de cette approximation et des fonctions de distribution radiales expérimentales.

CHAPITRE IV

MESURE DE LA FONCTION DE DISTRIBUTION RADIALE

Nous avons établi dans la chapitre III les équations de BGY qui vont nous permettre d'extraire le potentiel intercristallite $u(r)$ à l'aide des fonctions de distribution radiales expérimentales. Nous avons donné la signification physique de ces fonctions dans les chapitres I et II.

Dans ce chapitre, nous allons voir la technique de mesure des fonctions de distribution radiales et les conditions expérimentales.

4.1 Micrographie.

La fonction de distribution radiale $g(r)$ est mesurée à partir d'une micrographie prise sur des échantillons soigneusement préparés (voir chap V). Cette micrographie est une photo réalisée par transmission. La procédure expérimentale a été élaborée par Zanghi (1975) [28]. Elle consiste à condenser un flux métallique sur une surface fraîchement clivée sous ultra-vide pendant un temps déterminé. Bien que la surface de clivage soit très lisse et très petite, elle se présente après clivage sous forme de paliers très étendus. Pour identifier ces barrières physiques lors de l'observation en microscopie électronique, il a été convenu d'orienter le jet de vapeur de 30° par rapport à la normale du plan de clivage (voir fig. 4.1). Lorsque le processus de déposition est terminé, on effectue un recuit afin d'activer le mouvement brownien des cristallites et obtenir des cristallites en équilibre. Après un

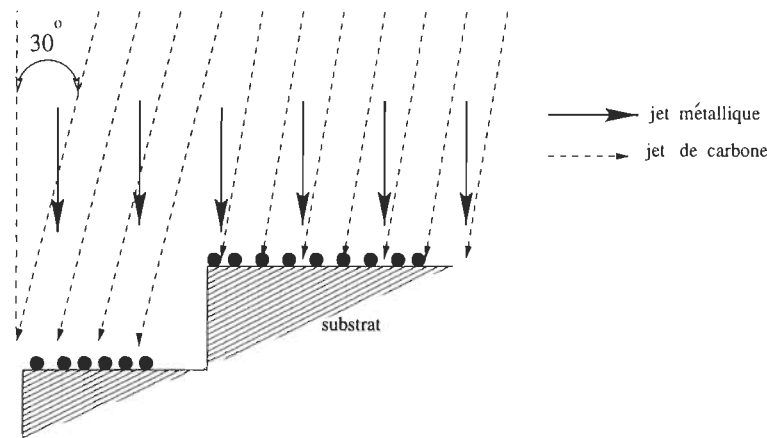


Figure 4.1 Méthode d'ombrage des hauts gradins.

certain temps, une couche de carbone est déposée sur le substrat. Le rôle de cette couche de carbone est d'emprisonner les cristallites. Une fois le substrat dissout dans de l'eau distillée, on obtient ce qu'on appelle une *réplique de transfert* qui est examinée en microscopie électronique.

On doit toujours s'assurer de garder la pression de l'enceinte constante au cours du clivage ($\simeq 10^{-12} \text{ torr}$), de la vaporisation et du recuit.

L'étape prochaine consiste à faire des observations au microscope électronique sur la réplique de transfert. Les surfaces d'observation sont limitées par le champ du microscope. Sur des zones exemptes de gradins, une micro-diffraction sélective nous indique l'orientation des cristallites et la micrographie de cette zone nous renseigne sur la granulométrie par l'intermédiaire des histogrammes de taille.

4.2 Histogramme de taille.

L'histogramme de taille des cristallites représente la fréquence d'apparition de diamètre des cristallites. Il est obtenu à l'aide d'un analyseur de dimension de

cristallites du type analyseur d'images. Ainsi, on arrive à déterminer la dimension, la forme ainsi que la position (x,y) du centre de masse de tous les cristallites présents sur le plan de clivage (voir fig. 4.2).

Il est important de vérifier que l'écart-type¹ σ de l'histogramme de taille de la collection de cristallites est très faible. Un écart-type très étendu indique que le phénomène de coalescence s'est déjà déclenché (voir fig. 4.3). On rappelle qu'on s'intéresse à suivre le comportement des cristallites avant qu'ils ne commencent à coalescer. C'est à partir des histogrammes à faible écart-type qu'on détermine le diamètre moyen des cristallites $\langle d \rangle$ et les fonctions de distribution radiales.

4.3 Comptage des distances intercristallites.

Après avoir choisi une collection de cristallites présentant un faible écart-type, on procède ensuite au comptage de toutes les distances intercristallites et l'on fait correspondre à chaque distance intercristallite la fréquence d'apparition de cette dernière.

Zanghi a effectué la mesure de coordonnées (x,y) d'environ 3500 cristallites sur une surface de travail d'environ 10^{-6} cm^2 pour construire la fonction de distribution radiale. L'opération consiste à fixer une origine aléatoire parmi les cristallites puis de mesurer les distances de centre à centre de tous les premiers voisins environnants. Ces données représentent le nombre de particules rencontrées à différentes distances radiales de la particule origine. En considérant que le système est homogène, Zanghi [28] pouvait avoir un plus grand nombre de données en prenant différentes origines au hasard. Après avoir enregistré les fréquences d'apparition de chaque distance, il a pu ainsi déterminer d'une façon expérimentale la fonction de distribution radiale $g(r)$ dans le cas isotrope (voir fig. 4.4) .

¹ L'écart-type ou déviation standard σ est une mesure de la dispersion. Il correspond à la racine carrée positive de la variance, où la variance est la moyenne des déviations au carré de chaque observation par rapport à la moyenne de l'ensemble des observations.

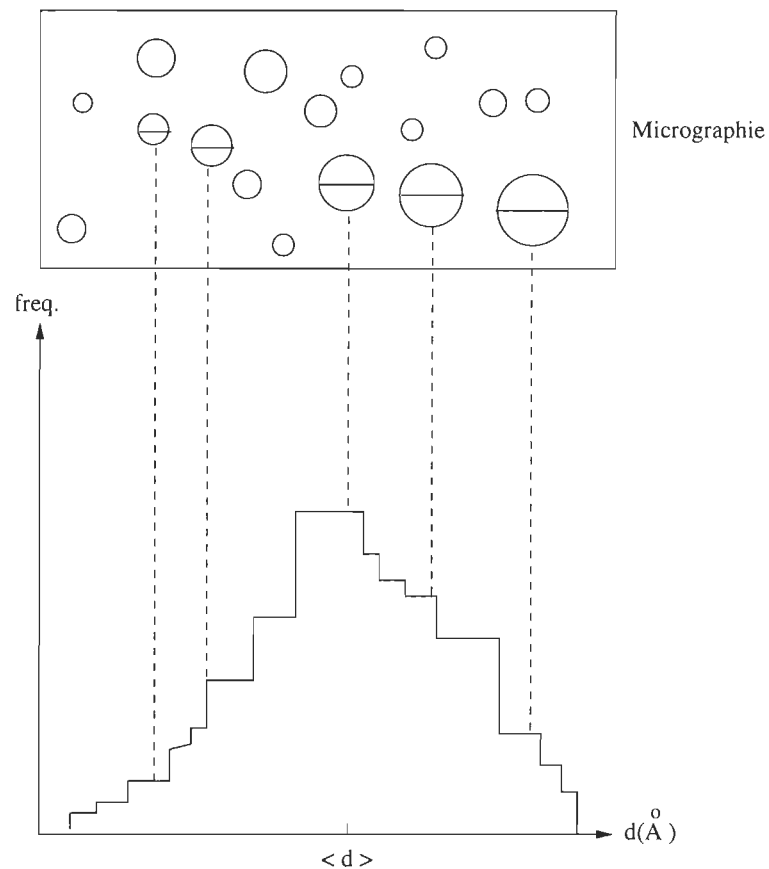


Figure 4.2 Représentation d'un histogramme de taille.

C'est dans cette perspective que nous allons définir notre propre fonction de distribution radiale pour mettre en évidence la nature des interactions (isotrope ou anisotrope) entre cristallites.

Pour se faire, nous avons procédé de la manière suivante :

- nous avons pris toutes les précautions déjà citées dans les paragraphes 4.2 et 4.3 et,
- au lieu de collecter les données expérimentales (x,y) à partir de toute la surface de travail, nous avons d'abord divisé cette surface en plusieurs cadrans de 3 degrés et,
- nous avons effectué le comptage des distances intercristallites dans chaque

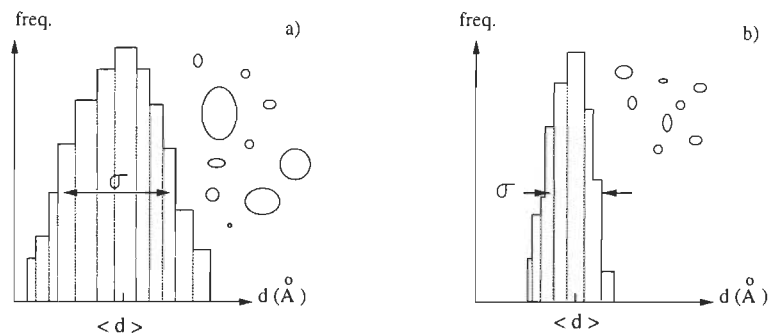


Figure 4.3 Représentation de deux histogrammes de taille l'un présentant un écart-type étendu en a) et l'autre un écart-type faible en b).

cadran et nous lui avons attribué une fonction de distribution radiale. L'ouverture du cadran est très réduite, ce qui nous permet de comparer chaque fonction de distribution radiale à une fonction de corrélation².

Le désavantage de la méthode utilisant des cadrans de 3 degrés est qu'on risque d'avoir peu de cristallites à comptabiliser compte tenu de la petite ouverture du cadran. Afin de résoudre ce problème, une nouvelle technique a été utilisée. Cette dernière consiste à choisir un cristallite comme origine, qui va être repéré par la configuration de ses premiers voisins. À partir de cette origine, nous allons subdiviser notre surface de travail en plusieurs cadrans de 3 degrés. Dans chaque cadran, on calcule toutes les distances intercristallites des premiers voisins. On s'assurera toujours de ne pas prendre des cristallites appartenant au cadran voisin, pour ne pas comptabiliser deux fois des distances intercristallites. Pour avoir un plus grand nombre de cristallites à comptabiliser, nous allons décaler l'origine vers un autre cristallite dans le même cadran et comptabiliser d'autres distances intercristallites. Nous allons effectuer 7 décalages d'origine, jusqu'à l'obtention d'environ 500000 cristallites.

L'étape suivante est de revenir à la première où l'on décalera à chaque fois le cadran de 3 degrés jusqu'à 360 degrés. Pour plus de précision, on effectue 11 fois

² Nous avons mentionné au chapitre I que la fonction de corrélation $C^{(2)}$ joue le même rôle que $g(r)$ mais pour une direction donnée.

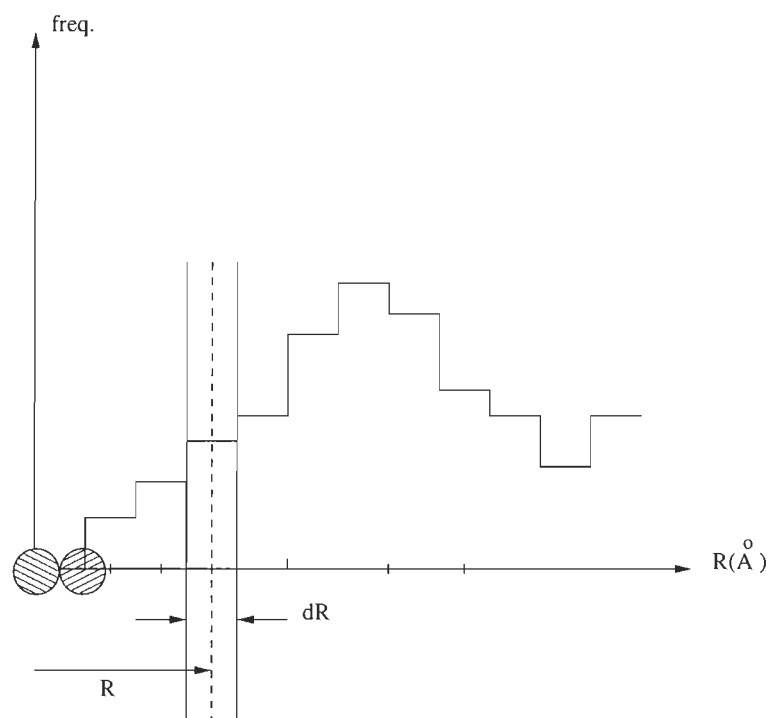


Figure 4.4 Fréquence d'apparition des distances intercrystallites (Cas de l'Au sur (100)FLi, après une mise en équilibre à 373 K).

l'expérience dans différentes plages de la surface de travail, pour s'assurer qu'on est pas sur une zone hétérogène (voir fig. 4.5).

La fréquence d'apparition de chaque distance est enregistrée pour tracer l'histogramme des fréquences d'apparition des distances intercrystallites. Une fois l'histogramme normalisé, nous obtenons la fonction de distribution radiale attribuée à un cadran ouvert de 3 degrés orienté d'une façon arbitraire par rapport au substrat. En conservant cette même ouverture et en déplaçant ce cadran par sauts de 3 degrés, on obtient ainsi 120 fonctions de distribution radiales à l'aide d'une seule et unique micrographie.

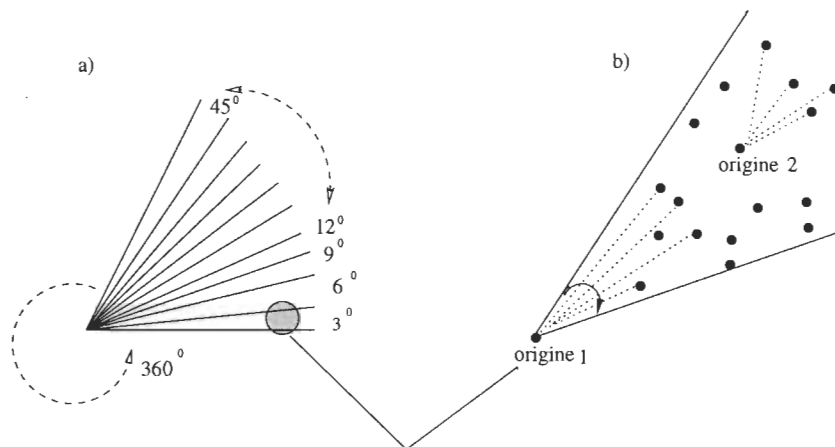


Figure 4.5 a) Représentation des cadrans étudiés,
b) évaluation des distances intercrystallines dans
un cadran de 3 degrés.

4.4 Représentation des fonctions de distribution radiales.

4.4.1 Périodicité des fonctions de distribution radiales.

Avant de tracer ces 120 fonctions de distribution radiales, nous avons remarqué une périodicité tous les 90 degrés. Pour cette raison, nous allons reporter des fonctions de distribution radiales prises dans une ouverture de 90 degrés. Signalons que le repère choisi pour construire les fonctions de distribution radiales est un repère arbitraire (voir fig. 4.6). Donc, vu cette périodicité, nous n'allons reporter que des résultats concernant les fonctions de distribution radiales prises à partir d'une ouverture de $[0,90]$ degrés. La nomenclature adoptée pour identifier les fonctions de distribution radiales est la suivante : on appellera $g_n(r)$, la fonction de distribution radiale tracée à partir du cadran correspondant au n ème degré, où n est compris entre 0 degrés et 90 degrés et d'une ouverture de 3 degrés.

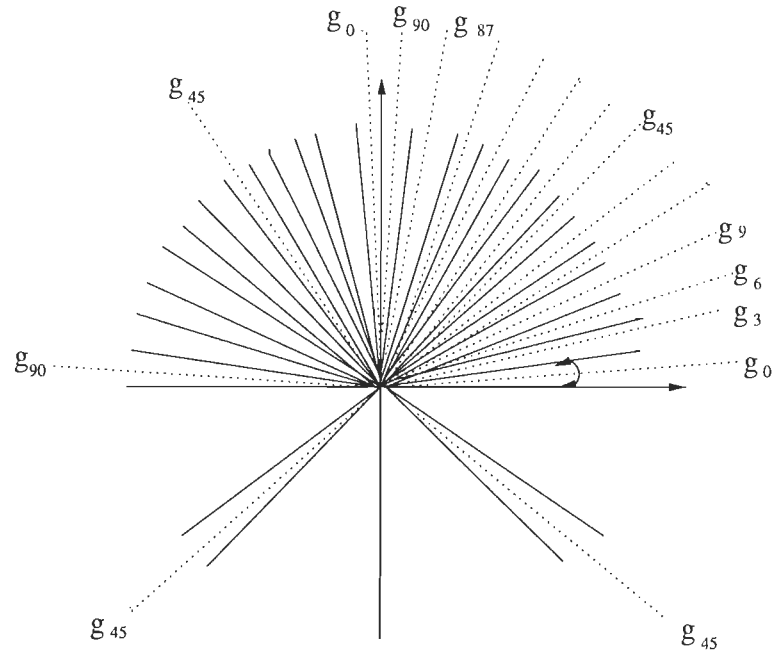


Figure 4.6 Fonctions de distribution radiales attribuées à leur cadran.

4.4.2 Symétrie des fonctions de distribution radiales.

La deuxième constatation est l'existence de fonctions de distribution radiales symétriques. Le tableau (4.1) résume toutes les fonctions symétriques dans une ouverture de $[0,90]$ degrés. Par exemple, les fonctions g_0 et g_{90} sont deux fonctions symétriques. Par convention, on représente l'ensemble des fonctions symétriques par une seule fonction. Dans la première colonne du tableau (4.1) on trouve toutes les fonctions représentatives. Par exemple la fonction g_0 représente à la fois la fonction g_0 et g_{90} .

On a constaté que la fonction de distribution g_{45} est la seule fonction n'ayant pas d'équivalent dans le cadran 0-90, alors que la fonction g_3 se retrouve 19 fois dans ce cadran.

La figure (4.7) représente les 7 différentes fonctions de distribution radiales

Tableau 4.1 Différentes fonctions de distribution radiales extraites d'une ouverture de 3 degrés.

Fonctions de distribution radiales	Position azimutale du cadran (degrés)
g_0	0
	90
g_{12}	12
	78
g_{18}	18
	72
g_{27}	27
	63
g_{30}	30
	60
g_{45}	45
g_3	3 6 9
	15 21 24
	33 36 39
	42 48 51
	54 57 66
	69 81 84
	87

expérimentales³.

4.5 Conclusion.

Dans ce chapitre, nous avons donné toutes les étapes expérimentales suivies pour construire les fonctions de distribution radiales ainsi que toutes les précautions nécessaires pour éviter d'avoir des données entachées d'erreur. Nous avons mentionné la technique suivie par Zanghi pour la détermination des fonctions de distribution radiales ainsi que toutes les précautions et les améliorations effectuées

³ x est la variable de normalisation, $x = R / \langle d \rangle$

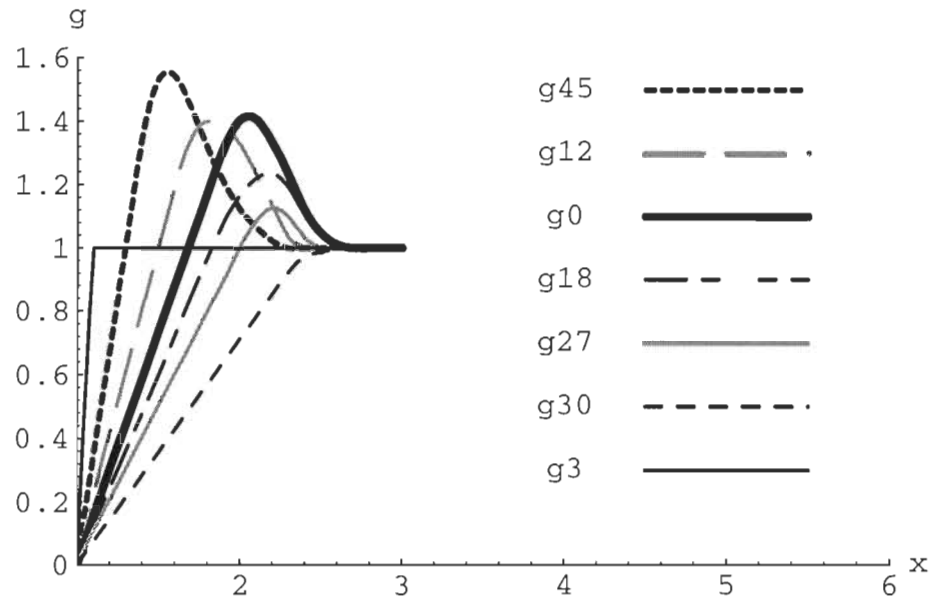


Figure 4.7 Représentation des fonctions de distribution radiales attribuées à leur cadran.

lors de nos mesures. Nous avons ainsi obtenu des fonctions de distribution radiales expérimentales qui seront injectées dans les équations de BGY (chapitre III) pour le cas isotrope. Notons qu'il a été possible d'appliquer les équations de BGY pour le cas isotrope à nos fonctions de distribution radiales, car on suppose ici que chaque fonction de distribution radiale correspondant à un cadran est une fonction de corrélation. La supposition est correcte tant que l'ouverture des cadrans est faible.

CHAPITRE V

PROCÉDURE EXPÉRIMENTALE

Nous décrirons dans ce chapitre le montage expérimental utilisé et les procédures expérimentales et d'analyse qui assurent la propreté et la bonne définition des surfaces afin d'obtenir des échantillons parfaitement homogènes.

5.1 Dépôt-substrat.

Notre choix s'est porté sur le couple FLi-Au. Le FLi comme l'Au présente une structure cubique à faces centrées. Le premier présente une structure ionique et le deuxième une structure métallique. Les rayons atomiques du Li, F et Au sont respectivement $r_{Li} = 0.068 \text{ nm}$, $r_F = 0,133 \text{ nm}$ et $r_{Au} = 0,40787 \text{ nm}$. Nous examinerons l'influence des paramètres de la structure du substrat sur les forces d'interactions en comparant nos résultats avec ceux obtenus sur d'autres couples dépôt-substrat.

Nous avons choisi un système bien connu afin de concentrer notre étude sur la mise en évidence de l'anisotropie du substrat. Les résultats que nous allons obtenir avec le système (100)FLi/Au peuvent être généralisés pour d'autres systèmes. Métois [17] a montré expérimentalement que pour une température de recuit modéré, il existe un mouvement brownien de rotation et de translation des cristallites d'Au qui assure l'installation progressive de l'épitaxie (111) sur le plan (100)KCl. La figure (5.1) représente l'évolution d'une couche mince d'Au sur (100)KCl à différentes températures et temps de recuit.

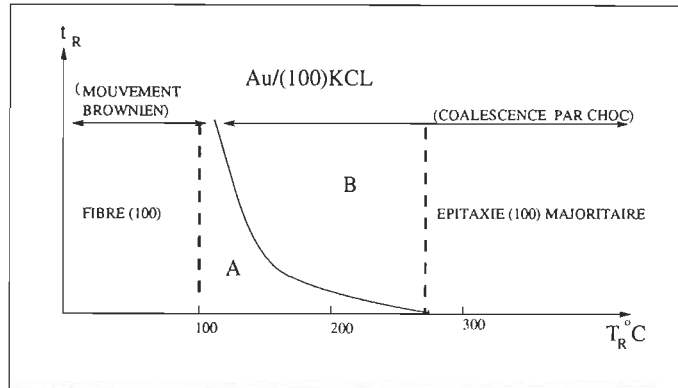


Figure 5.1 Évolution d'une couche mince d'Au sur (100)KCl pour différentes températures T_R et temps de recuit t_R . (A) domaine d'épitaxie (111), (B) domaine d'épitaxie (111) et (100) en majorité.

Dans les mêmes conditions expérimentales, la couche mince d'Au déposée sur le plan de clivage (100)FLi va subir la même évolution. Dans notre cas, la température de recuit est de 100°C . Pour cette température, les cristallites ont tout juste l'énergie nécessaire pour acquérir un mouvement brownien de translation et de rotation.

Bauer et Poppa [37] ont fait une étude comparative de la croissance de l'Au et l'Ag sur différents substrats (FLi, MgO, KCl, NaCl, PbS, PbTe, Si, Cu et W). Ils ont remarqué que la croissance des cristallites dépend des propriétés mécaniques, thermiques et électroniques du substrat.

Concernant l'Au et Ag sur FLi et MgO, ils confirment que ces quatre systèmes (Au/FLi; Au/MgO; Ag/FLi; Ag/MgO) sont excellents pour étudier les modèles d'épitaxie qui sont basés sur des considérations purement géométriques. A cause du faible "misfit" (1.3 % et 1.5 % pour Au et Ag sur FLi), il y a une forte tendance à obtenir une épitaxie. Expérimentalement, ils remarquent que lors de la déposition de l'Au sur FLi, les cristallites sont en orientation épitaxique parallèle. Mais à partir d'une certaine épaisseur critique de la couche d'Au, l'orientation épitaxique disparaît pour laisser place à des cristallites maclés. Ces

derniers sont remplacés à la fin de la croissance du film par une couche continue présentant une orientation préférentielle.

5.2 Montage expérimental.

L'expérience est réalisée dans une enceinte à ultra-vide. Elle est munie d'un système de pompage qui permet d'obtenir une pression résiduelle de l'ordre de 10^{-12} torr au bout d'un temps relativement court. L'enceinte a été construite de façon à pouvoir réaliser une série d'expériences à une température de recuit de $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ durant 20 minutes, sans avoir à faire une remise à l'air. Pour ne pas détériorer certaines parties du montage (cloche de pyrex, joint de viton), l'enceinte est munie d'un système de refroidissement externe.

Neuf cristaux du FiL sont placés sur un carrousel pouvant tourner indépendamment les uns des autres. Initialement, tous les cristaux se trouvent dans un four dans lequel ils sont dégazés sous ultra-vide à $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ pendant une heure [17]. Le clivage se fait à l'intérieur de l'enceinte. Un des cristaux choisis est conduit à l'aide d'un index souple devant le marteau de clivage. Le clivage du cristal se fait grâce à un coup sec du marteau. Le cristal est ensuite conduit devant une cellule de Knudsen qui se trouve dans une annexe ayant son propre pompage ionique et qui communique avec l'enceinte principale par l'intermédiaire d'un cylindre de faible diamètre [17].

La cellule de Knudsen est utilisée pour l'évaporation de l'Au; c'est une cellule de forme cylindrique en molybdène de $1 \times 0.4 \times 0.4\text{ cm}^3$, munie d'un trou d'effusion de 10^{-2} cm^2 et d'un diamètre de $3 \times 10^{-1}\text{ cm}$. Un thermocouple Platine/Platine-Rodhium plongé dans la masse de la cellule permet de contrôler sa température. La cellule est chauffée par effet Joule à l'aide d'une spirale de tungstène, entourée de cinq réflecteurs en tantale. Mis à part un orifice laissant passer le jet utile, le four est entièrement aveugle (voir fig. 5.2) [38].

Un flux métallique d'Au de 2×10^{13} à $5 \times 10^{14}\text{ at cm}^{-2}\text{ s}^{-1}$ est évaporé de la cellule

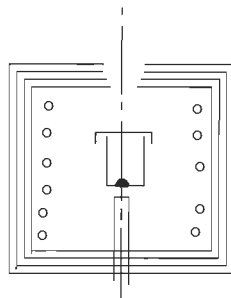


Figure 5.2 La cellule de Knudsen.

pendant un temps de 60 à 200 s et le vide reste celui indiqué plus haut durant cette évaporation. Après le dépôt de l'or sur le plan de clivage (100) de FLi, nous disposons ceux-ci dans un four pour réaliser un recuit jusqu'à une température de 100°C .

A la fin des neuf expériences, tous les cristaux se trouvent réunis sur un rail de cuivre. Afin de s'assurer que la distribution des grains n'évoluent plus après le recuit, le rail de cuivre est refroidi par l'intermédiaire de son support qui est un serpentin dans lequel circule de l'air liquide. Un évaporateur de carbone disposé en face de ce rail nous permet de figer définitivement tous les cristallites que nous observons ensuite par la méthode de la réplique de transfert au microscope électronique. La première précaution à prendre est de choisir des plages homogènes où le phénomène de coalescence ne s'est pas encore produit. Sur la micrographie, ce phénomène se traduit par l'apparition de gros cristallites et d'un écart-type important de la distribution de taille des cristallites. Dans notre cas, le diamètre moyen des cristallites est de 50 \AA . Cette valeur est une donnée importante lors de l'analyse numérique d'où la nécessité d'être très précis quant à la mesure de ce diamètre moyen. Une fois la surface de travail choisie ($\sim 10^{-6} \text{ cm}^2$), un tirage photographique ($\times 4000000$) est utilisé pour la détermination des coordonnées des cristallites.

CHAPITRE VI

ANALYSE NUMÉRIQUE

Le but de ce chapitre est d'élaborer les procédures numériques pour résoudre les équations de BGY afin de calculer les potentiels intercrystallites à partir des fonctions de distribution radiales expérimentales déduites de cadrans présentant 3 degrés d'ouverture. Pour ce faire, nous allons présenter toutes les étapes de calculs à suivre et toutes les précautions à prendre lors de l'élaboration des procédures numériques pour la résolution de l'équation intégral-différentielle (2.19).

6.1 Formulation du problème.

Nous reportons ici les équations (3.26), (3.27), (3.28), (3.29) et (3.30) qui seront résolues numériquement.

$$u(R) = -kT \ln g(R) + \rho_0 I_{BGY}(R) \quad (6.1)$$

$$I_{BGY}(R) = \int_0^{\infty} u'(s)g(s)K_{BGY}(R,s)ds \quad (6.2)$$

$$K_{BGY}(R,s) = \frac{1}{2} \int_{R-s}^{R+s} r[g(r) - 1][\sin^{-1}(Z_1) - \sin^{-1}(Z_2)]dr \quad (6.3)$$

$$Z_1 = \frac{R^2 - (s^2 + r^2)}{2rs} \quad (6.4)$$

$$Z_2 = \frac{(s^2 + r^2)R^2 - (s^2 - r^2)^2}{2rsR^2} \quad (6.5)$$

Pour résoudre les équations de BGY, on doit faire appel à l'analyse numérique puisque $u(R)$ ne possède pas de solution analytique. C'est ce que nous allons expliciter dans les prochains paragraphes. Mais tout d'abord, nous allons présenter toutes les étapes et les précautions à prendre pour résoudre numériquement les équations de BGY.

6.2 Interpolation des fonctions de distribution radiales.

Pour résoudre le système d'équations de BGY, on a besoin d'une fonction de distribution radiale continue et non d'un ensemble de points expérimentaux. De ce fait, nous avons utilisé l'interpolation polynomiale de Newton pour avoir des fonctions continues respectant le mieux ces données expérimentales. L'opération consiste à joindre les points de $g(R)$ avec un polynôme d'ordre inférieur ou égal à $m-1$ où m est le nombre de points dans la table de données. L'ordre de l'interpolation dépend de l'allure de la fonction expérimentale. Il est donc important de choisir l'ordre d'interpolation qui respecte le mieux les caractéristiques de la fonction expérimentale. Ces caractéristiques sont :

- le premier maximum,
- la queue,
- le zéro,
- la pente initiale de la fonction de distribution radiale.

A titre d'exemple, nous allons voir l'interpolation de deux fonctions de distribution radiales et l'ordre d'interpolation qui leur correspond.

La figure (6.1) montre l'importance et l'influence de l'ordre d'interpolation sur l'allure de la fonction de distribution radiale g_{45} une fois interpolée. Dans le

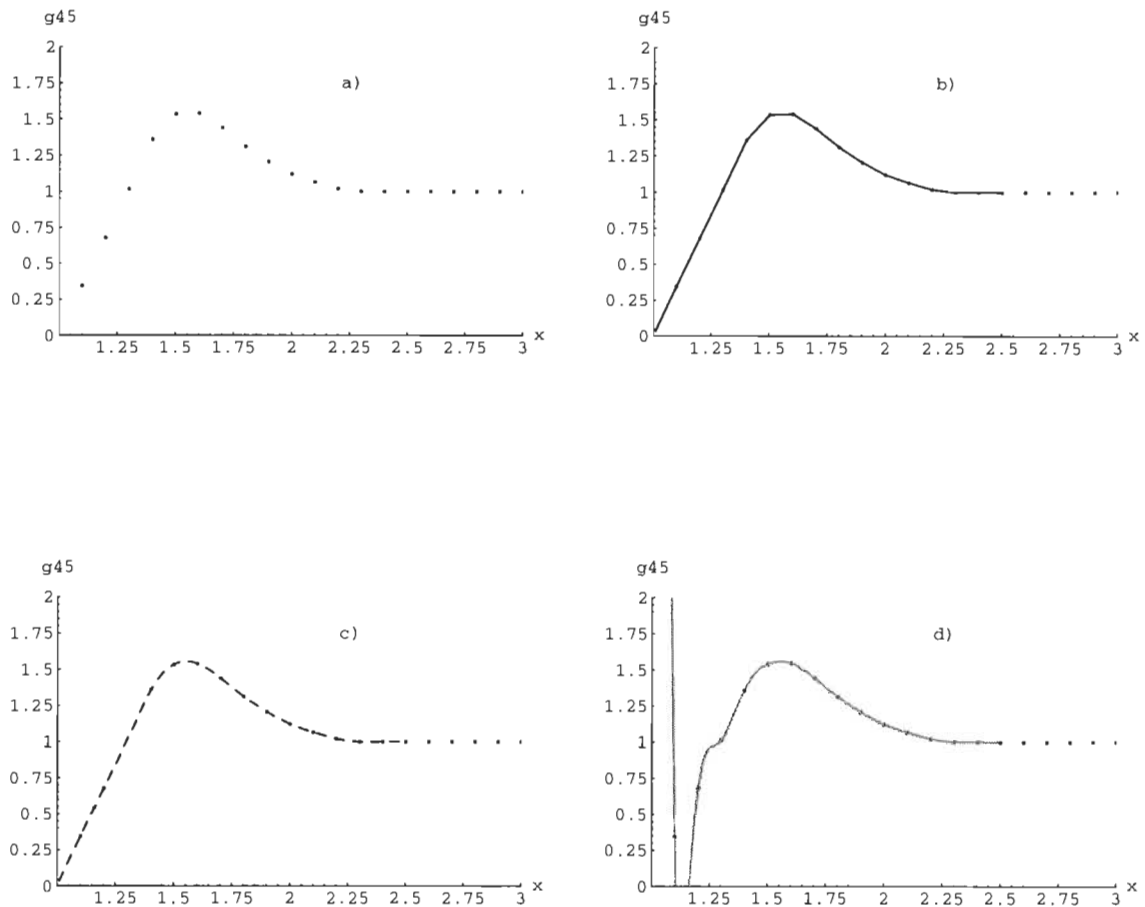


Figure 6.1 Influence de l'ordre d'interpolation pour g_{45} :
a) avant interpolation, b) interpolation d'ordre 1, c) interpolation d'ordre 4, d) interpolation d'ordre 20.

cas où l'ordre d'interpolation est 1, la fonction obtenue ne respecte pas le premier maximum de g_{45} (fig. 6.1b).

Un ordre très élevé (fig. 6.1d) ne respecte aucune des caractéristiques citées précédemment. Finalement, c'est l'ordre 4 qui s'approche le mieux des données expérimentales (fig. 6.1c).

Pour g_3 , l'interpolation d'ordre 1 nous donne une fonction interpolée qui coïncide avec les données expérimentales (voir fig. 6.2).

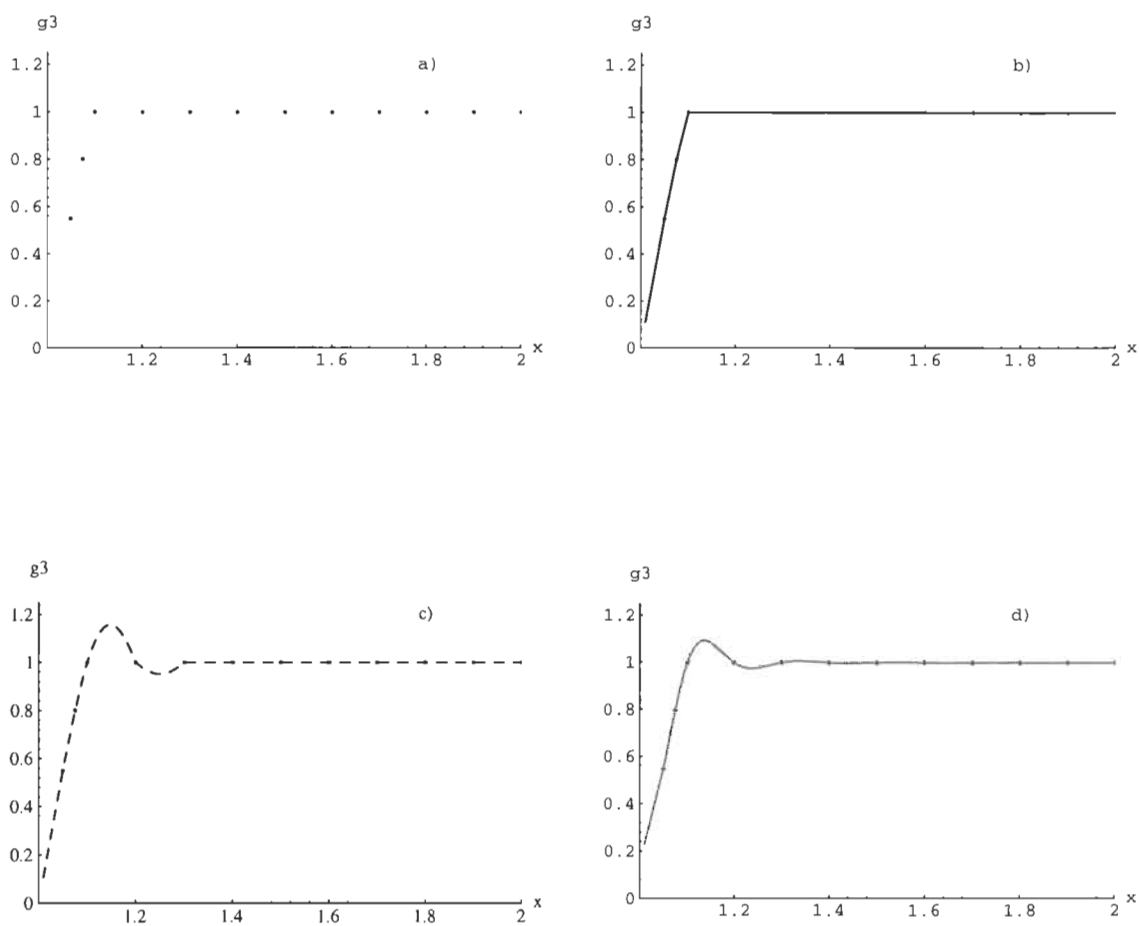


Figure 6.2 Influence de l'ordre d'interpolation pour g_3 :
a) avant interpolation, b) interpolation d'ordre 1, c) interpolation d'ordre 4, d) interpolation d'ordre 20.

Le choix de l'ordre d'interpolation a été fait indépendamment pour toutes les autres fonctions de distribution radiales (voir Tableau 6.1).

6.3 La résolution des équations de BGY.

Une fois les fonctions expérimentales interpolées, nous allons passer à la deuxième étape qui consiste à résoudre le système d'équations de BGY. D'après l'équation (6.1), le potentiel $u(R)$ dépend de :

Tableau 6.1 Ordre d'interpolation pour les différentes fonctions de distribution radiales.

Fonctions de distribution radiales	Ordre d'interpolation
g_0	4
g_{12}	4
g_{18}	4
g_{27}	4
g_{30}	4
g_{45}	4
g_3	1

- la température du substrat qui est une donnée expérimentale,
- la fonction de distribution radiale $g(R)$,
- ρ_0 densité des cristallites (voir Chap. II),
- $I_{BGY}(R)$ une intégrale qui est elle même fonction de $u'(R)$ et de K_{BGY} .

Il est possible de calculer l'expression du noyau K_{BGY} en premier. Ce dernier ne contient pas de terme en $u(R)$. Le calcul de $K_{BGY}(R, s)$ se fait pour chaque couple (R, s) . Une fois le noyau $K_{BGY}(R, s)$ déterminé, l'équation (6.2) est réduite à une simple intégrale et l'équation (6.1) est résolue par un processus itératif.

6.3.1 Calcul des K_{BGY} .

$$\begin{aligned}
 K_{BGY}(R, s) = & \frac{1}{2} \int_{R-s}^{R+s} r[g(r) - 1] \left[\sin^{-1}\left(\frac{R^2 - (s^2 + r^2)}{2rs}\right) \right. \\
 & \left. - \sin^{-1}\left(\frac{(s^2 + r^2)R^2 - (s^2 - r^2)^2}{2rsR^2}\right) \right] dr
 \end{aligned} \tag{6.6}$$

K_{BGY} est une simple intégrale qui provient d'un modèle à trois particules ponctuelles. Les bornes d'intégration de K_{BGY} sont déterminées en faisant adapter cette équation aux limites physiques imposées par les dimensions réelles des cristallites. K_{BGY} est une intégrale évaluée sur r , où r est la distance entre les cristallites 2 et 3.

6.3.2 Limites d'intégration.

Comme notre étude porte sur des cristallites avant leur coalescence, il est évident que la distance minimale d'approche des cristallites est égale au diamètre moyen $\langle d \rangle$ des cristallites. Donc, la borne inférieure doit être :

$$|R - s| \geq 50 \text{ \AA}$$

Lors du calcul numérique, nous allons prendre $|R - s| = 50,5 \text{ \AA}$, car $g(R)$ est nul pour des distances inférieures ou égales à 50 \AA . En effet, le fait qu'il n'existe pas de fonctions de distribution radiales pour $R = 50 \text{ \AA}$ implique que le phénomène de coalescence ne s'est pas encore déclenché.

Quant à la borne supérieure $(R+s)$, elle peut s'étendre jusqu'à l'infini; puisque physiquement il n'y a aucune contrainte sur la distance maximale de séparation. Mais nous allons fixer cette borne pour deux raisons :

- réduire le temps de calcul;
- éviter qu'une "longue queue" de la fonction de distribution radiale n'ait une influence lors de l'analyse numérique sur le potentiel d'interaction.

Le noyau K_{BGY} est une intégrale qui dépend de R et s . Il est calculé à l'aide d'une boucle dans laquelle on fait varier s et R de façon à avoir une valeur de K_{BGY} non négligable. Pour déterminer la borne inférieure et supérieure de K_{BGY} , nous fixons les valeurs minimale et maximale de R et s . On sait déjà que

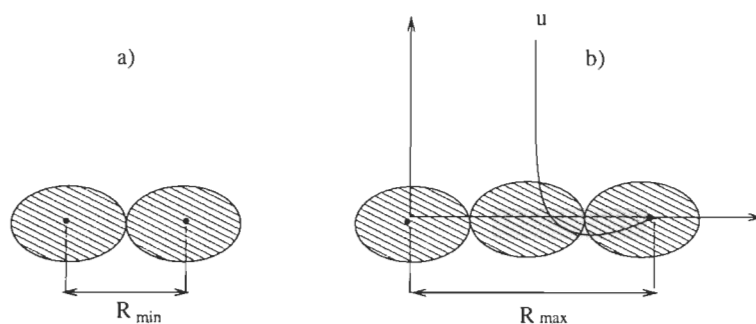


Figure 6.3 Bornes de R. a) R minimal, b) R maximal.

la distance minimale qui sépare deux cristallites est le diamètre de ceux-ci $\langle d \rangle$. Lors du calcul numérique, et comme nous l'avons déjà mentionné, nous prenons le $R_{min} = 50,5 \text{ \AA}$ (voir fig. 6.3a).

La distance maximale entre les cristallites 1 et 2 est égale à 2 diamètres; on sait qu'au-delà de cette distance, le potentiel intercristallite est très faible (voir fig. 6.3b). Pour plus de précaution, nous avons pris $R_{max} = 130 \text{ \AA}$. On a donc :

$$50,5 \leq R < 130 \text{ (\AA)}$$

ou encore après normalisation :

$$1,01 \leq \frac{R}{\langle d \rangle} < 2,6$$

Concernant les limites de s, qui est la distance entre les cristallites 1 et 3, deux cas se présentent:

- 1) lorsque la distance entre les cristallites 1 et 2 est faible, $50 \text{ \AA} \leq R \leq 60 \text{ \AA}$;
- 2) lorsque les cristallites 1 et 2 sont très éloignés, $R = 130 \text{ \AA}$.

Selon la valeur de R, la perturbation due au cristallite 3 sur la paire 1 et 2 n'est pas la même. Quand les cristallites 1 et 2 sont très proches, ils interagissent fortement et l'influence du troisième cristallite (représentatif des autres

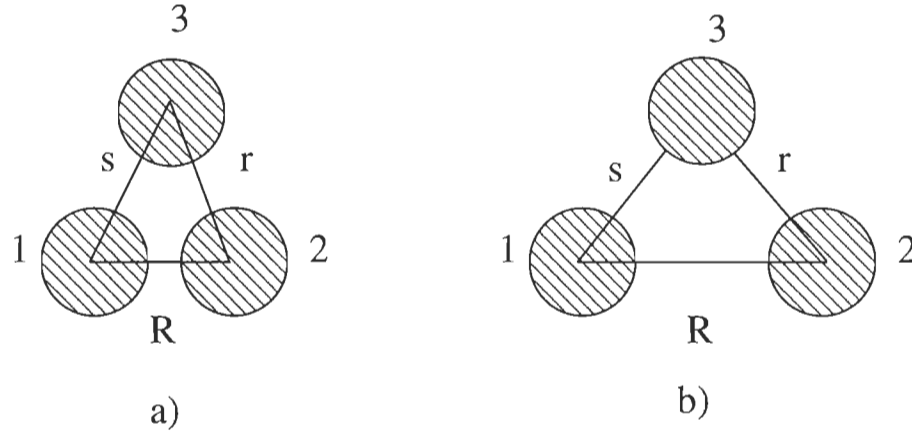


Figure 6.4 Bornes de s . a) R petit : le troisième cristallite représentatif des autres cristallites perd très vite son influence lorsqu'il s'éloigne de la paire 1-2. b) R grand : le troisième cristallite joue un rôle important même lorsqu'il est loin de la paire 1-2.

cristallites) est très faible. Mais quand les cristallites de la paire sont éloignés, la perturbation due au troisième cristallite est importante (voir fig. 6.4) .

Les figures (6.5) et (6.6) montrent la variation de l'intégrant de $K_{BG\gamma}$ dans chacun des cas suivants ¹:

- R petit : pour $R = 1,01$ et $s = 1,1$; la figure (6.5 b) montre que les bornes délimitent une plage comprise entre 1,01 et 2,21 dans laquelle la contribution de $K_{BG\gamma}$ à l'intégrale $I_{BG\gamma}$ est importante.
- R petit : pour $R = 1,01$ et $s = 2,6$; la figure (6.5c) montre que l'intégrant est déjà nul pour $r \geq 2,6$.
- R grand : pour $R = 2,6$ et $s = 1,01$; dans ce cas, l'intégrant devient nul pour $r \sim 2,5$ (fig. 6.6b) .

¹Les valeurs de R , r et s sans unité sont des valeurs normalisées.

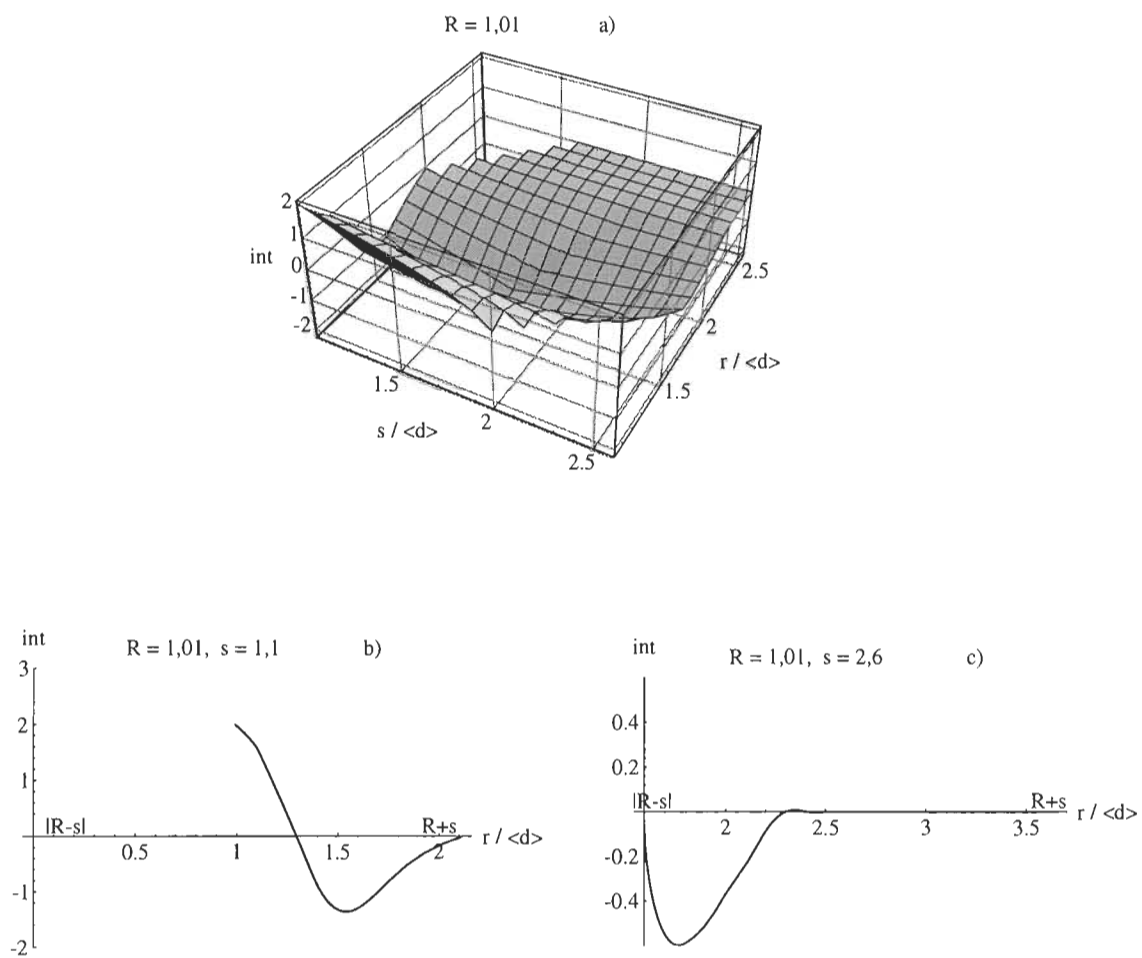


Figure 6.5 a) Surface générée par l'intégrant de K_{BGY} (équ. 6.3) pour $R = 1,01$; b) variation de l'intégrant de K_{BGY} pour $R = 1,01$ et $s = 1,1$; c) variation de l'intégrant de K_{BGY} pour $R = 1,01$ et $s = 2,6$.

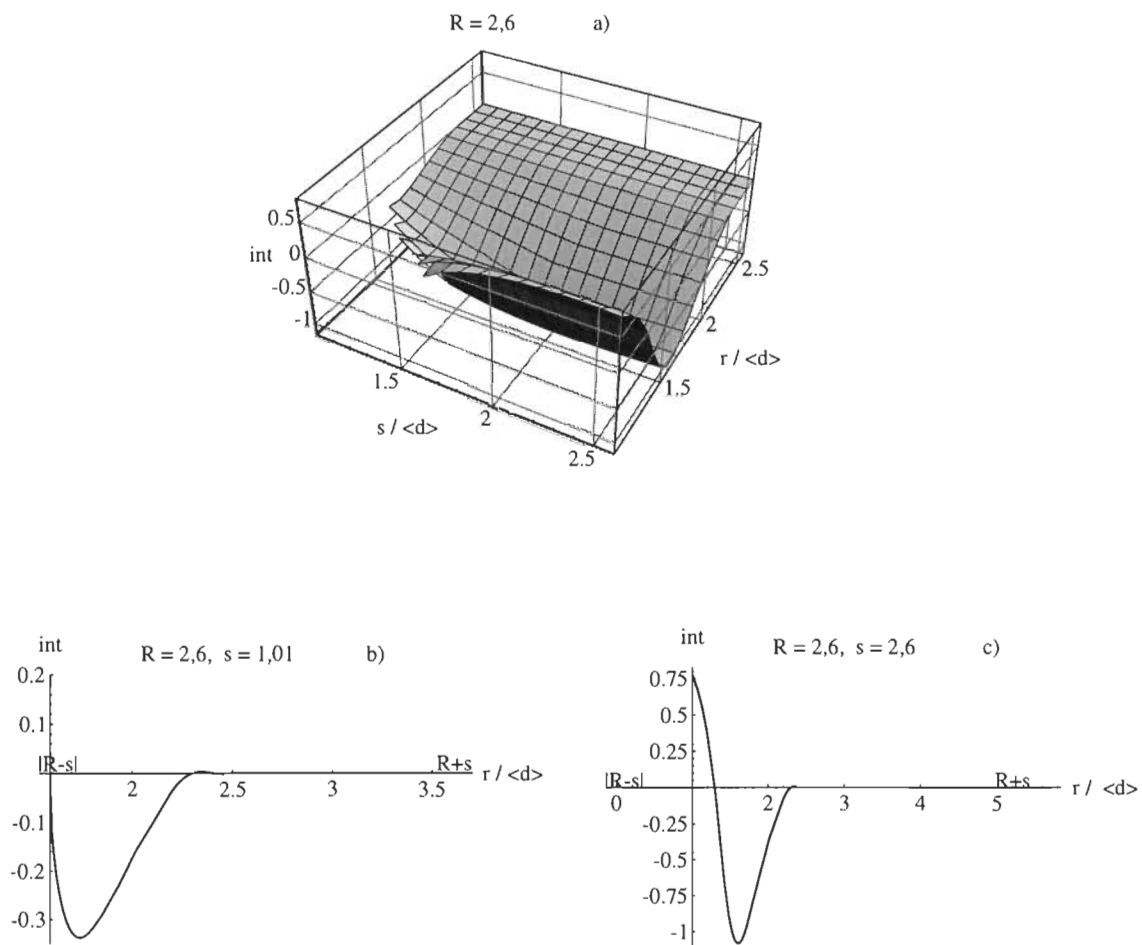


Figure 6.6 a) Surface générée par l'intégrant de K_{BGY} (équ. 6.3) pour $R = 2,6$; b) variation de l'intégrant de K_{BGY} pour $R = 2,6$ et $s = 1,01$; c) variation de l'intégrant de K_{BGY} pour $R = 2,6$ et $s = 2,6$.

- R grand : pour $R = 2,6$ et $s = 2,6$; dans ce cas, l'intégrant devient nul pour $r \geq 2,5$ (fig. 6.6c) .

Les figures (6.5a) et (6.6a) montrent que l'étendue des surfaces n'est pas la même selon que R est petit ou grand. D'après cette, étude on peut choisir les bornes de s de façon à encadrer les effets non-nuls provenant de l'intégrant. Dans notre cas, s varie de :

$$s : 50,5 \rightarrow 130 \text{ (Å)}$$

ou encore, après normalisation :

$$\frac{s}{\langle d \rangle} : 1,01 \rightarrow 2,6$$

Dans le calcul numérique, les valeurs de R_{max} et s_{max} ne sont pas fixées de la même manière pour toutes les fonctions de distribution radiales. Tout en respectant les conditions indiquées précédemment ($T = 100 \text{ }^{\circ}C$), les valeurs de R et s doivent satisfaire aux conditions expérimentales de chaque fonction de distribution radiale. Le tableau (6.2) indique les valeurs de R_{max} et s_{max} correspondant aux sept fonctions de distribution radiales.

Une fois les bornes d'intégration et l'ordre d'interpolation fixés, K_{BGY} est évalué pour chaque couple (R,s) avec la méthode de Gauss-Kronrod². La solution de l'équation (6.6) génère beaucoup de données. La figure (6.7) est une représentation graphique de K_{BGY} en fonction de R et s. On remarque dans ce graphique que la contribution de la surface n'est pas nulle pour les bornes de R et s telles que choisies.

6.3.3 Boucle itérative.

L'équation (6.3) étant calculée, nous allons évaluer I_{BGY} . Pour cela nous

²Source : ADAMCHIK, V. et al. 1993. Standard Mathematica Packages, Wolfram Research, Inc.

Tableau 6.2 Valeurs de $\frac{R_{max}}{\langle d \rangle}$ et $\frac{s_{max}}{\langle d \rangle}$ pour les différentes fonctions de distribution radiales.

Fonctions de distribution radiales	$\frac{R_{max}}{\langle d \rangle}$	$\frac{s_{max}}{\langle d \rangle}$
g_0	2,61	2,61
g_{12}	2,51	2,51
g_{18}	2,61	2,61
g_{27}	2,51	2,51
g_{30}	2,51	2,51
g_{45}	2,41	2,41
g_3	1,1	1,1

avons besoin de la dérivée du potentiel $u(s)$. Comme $u(s)$ doit être déterminé en résolvant l'équation de BGY (6.2) , il faut donc résoudre les équations (6.2) et (6.1) via un processus itératif.

Comme dans tout processus itératif, nous avons besoin d'une condition initiale; lorsque l'influence du troisième cristallite sur la paire est négligable le terme correctif $\rho_0 I_{BGY}(R)$ de l'équation (6.2) peut être négligé. Le potentiel initial s'écrira :

$$u_0(R) = -kT \ln(R) \quad (6.7)$$

Le choix du potentiel initial n'est pas très important car l'approximation de BGY nous permet une convergence rapide vers la solution. Le potentiel initial u_0 permet d'évaluer un premier potentiel intercristallite de paire. Sa dérivée est réintroduite dans l'équation (6.2) afin de calculer I_{BGY} . Les bornes d'intégration de I_{BGY} sont aussi fixées de façon à respecter les mêmes critères énoncés lors du calcul du noyau K_{BGY} . La borne inférieure de I_{BGY} est égale à 1.01 pour toutes les fonctions. La borne supérieure dépend de la fonction de distribution radiale,

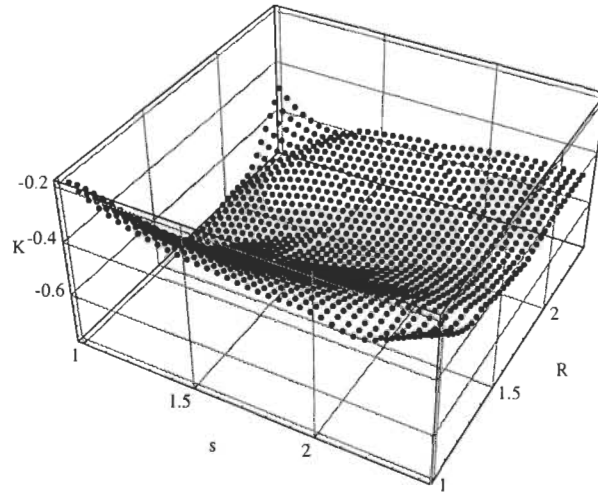


Figure 6.7 Représentation graphique de la surface générée par K_{BGY} en fonction de R et s .

c'est la même borne prise pour celle de K_{BGY} correspondant à chaque fonction de distribution radiale.

Une fois I_{BGY} calculé, on l'introduit dans (6.2) comme première approximation du potentiel. Cette opération se répétera deux à trois fois selon la fonction de distribution radiale avec laquelle on travaille. On arrête le processus itératif quand la relation suivante est vérifiée :

$$\epsilon = \sum_{j=1}^N |u_n(R_j) - u_{n-1}(R_j)| < 10^{-4} \quad (6.8)$$

La figure (6.8) montre à quel point la méthode converge très rapidement vers la solution. La figure (6.8a) représente les potentiels de sortie obtenus par itération pour la fonction g_{45} . Le potentiel u_0 est le potentiel initial et u_2 est le potentiel final. La figure (6.8b) est une représentation des mêmes courbes avec un changement d'échelle qui nous a permis de faire la distinction entre les deux potentiels. Les potentiels u_0 et u_2 sont partiellement confondus.

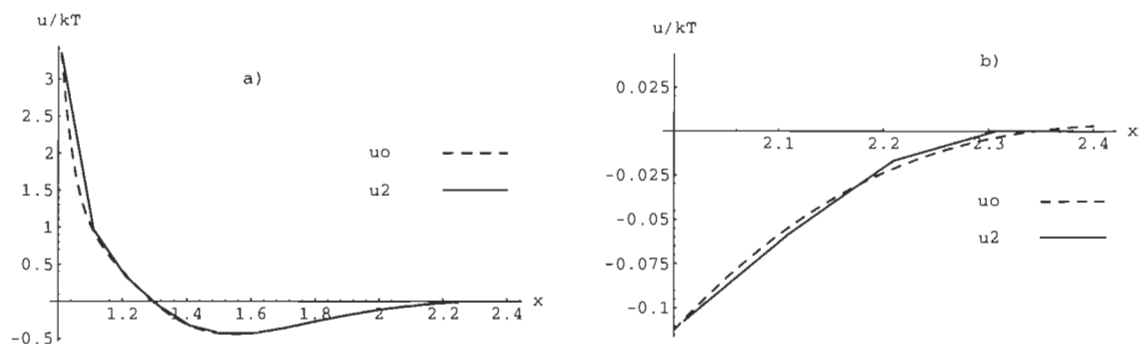


Figure 6.8 a) Évolution des potentiels d'interaction entre cristallites pour la fonction g_{45} lors du processus itératif, b) représentation des mêmes courbes avec un changement d'échelle.

6.4 Conclusion.

Dans ce chapitre, nous avons expliqué la méthode numérique qui consiste à déterminer le potentiel d'interaction de paire par un processus itératif. Nous avons illustré ceci à l'aide d'exemples et de graphiques représentatifs.

CHAPITRE VII

RÉSULTATS

Dans ce chapitre, nous allons présenter les résultats les plus pertinents tels que les potentiels d'interactions obtenus pour les différentes fonctions de distribution radiales, les barrières de potentiel, les forces d'interaction et le coefficient de réussite à l'acte de coalescence (δ). Nous allons expliquer la méthode utilisée pour passer des potentiels aux forces d'interaction et mentionner ses avantages et ses inconvénients. Une deuxième méthode va être proposée pour éliminer les anomalies dues à la première méthode. Nous ferons enfin une étude comparative des deux méthodes.

7.1 Intreprétation des fonctions de distribution radiales.

La figure (4.7) représente les sept fonctions de distribution radiales. Les différentes allures des fonctions $g(r)$ confirment l'anisotropie du substrat. Si ces fonctions étaient identiques, on aurait immédiatement conclu que les interactions entre cristallites sur un tel substrat sont isotropes. Certaines fonctions présentent de grande oscillations (g_{45} , g_{12} , g_{18} , g_{27} et g_0). Le maximum de ces fonctions correspond à la distance entre cristallites la plus fréquemment rencontrée. Pour les fonctions g_3 et g_{30} , qui ne présentent pas de maximum, toutes les positions inter-cristallites sont équiprobables.

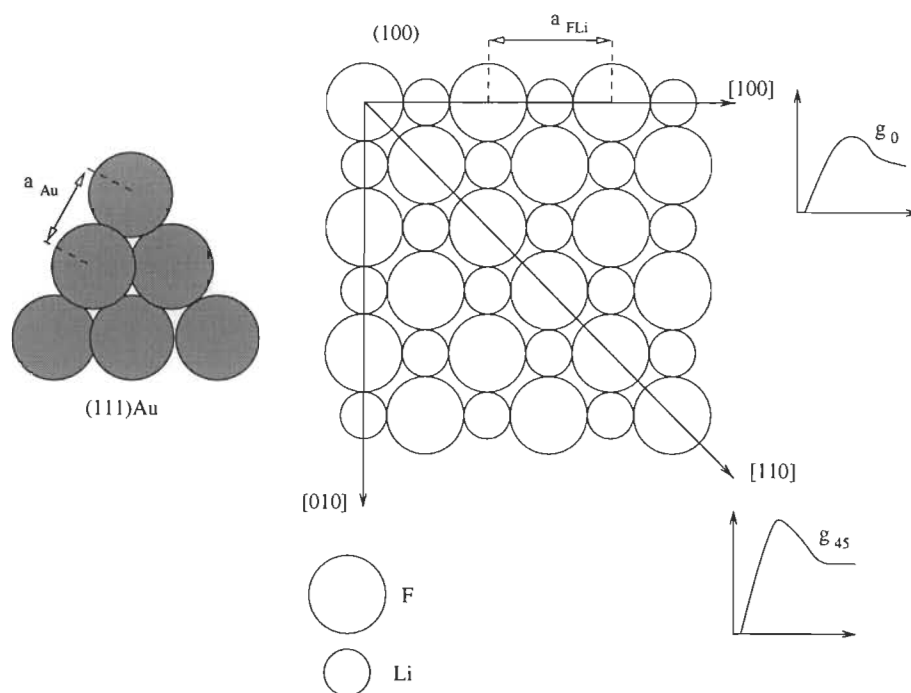


Figure 7.1 Plan de clivage (100) du substrat et plan d'accrolement (111) du cristallite d'Au (a_{Au} : paramètre de (111)Au et a_{FLi} : paramètre de (100)FLi).

7.1.1 Relation entre les fonctions de distribution radiales et l'anisotropie du substrat.

Les fonctions de distribution radiales au nombre de 120 ont été mesurées à partir de cadrans de 3 degrés d'ouverture, de façon à couvrir tout le plan cartésien (voir chap. IV). Pour des raisons de symétrie, on travaille avec sept fonctions distinctes. Quelle est la relation entre ces fonctions et l'anisotropie du substrat? Les cristallites d'or déposés sur le plan de clivage (100)FLi créent une perturbation mécanique en surface. Les déformations résultantes dans le substrat sont différentes suivant la direction cristallographique considérée.

La figure (7.1) met en évidence le misfit entre le substrat et le dépôt. Supposant que la direction du substrat coïncide avec l'orientation zéro du cadran¹,

¹ Il faut rappeler que l'orientation des cadrans est utilisée comme référence et ne reflète

les déformations induites par le cristallite suivant la direction $[100]$ sont alors différentes des déformations induites par le même cristallite le long de la direction $[110]$. Ceci se traduit par le fait que suivant la direction $[100]$ nous obtenons la fonction de distribution radiale g_0 et suivant la direction $[110]$ la fonction g_{45} . Ces deux fonctions présentent des allures bien différentes.

7.2 Potentiels d'interaction.

Les potentiels finaux obtenus par l'analyse numérique à partir des fonctions de distribution radiales g_0 , g_3 , g_{12} , g_{18} , g_{27} , g_{30} et g_{45} sont représentés sur la figure (7.2). À chaque direction correspond un potentiel caractéristique. Dans certaines directions, les potentiels présentent un puits de potentiel assez profond comme par exemple dans la direction 45 degré. La position du puits de potentiel représente la position la plus probable du premier voisin (cristallite). Si ce dernier n'a pas l'énergie nécessaire pour sortir de ce puits, il restera dans cette position d'équilibre. La figure (7.3) montre la correspondance entre le maximum des fonctions de distribution radiales et le puits de potentiel pour le cas de g_{45} (voir fig. 7.3a) et celui de g_3 (voir fig. 7.3b). La position du puits de potentiel diffère d'une fonction à une autre (voir tableau 7.1). Nous avons remarqué que certains potentiels ne présentent pas de puits de potentiel. Dans ce dernier cas, le potentiel converge directement vers zéro sans passer par une position d'équilibre, comme c'est le cas de u_3 qui s'annule à partir de 1,1.

Les sept potentiels tendent vers la valeur zéro quand x tend vers l'infini, ce qui implique que les interactions sont nulles lorsque la distance de séparation est de l'ordre de 125 \AA ($\simeq 2,5$). Après ces quelques constatations, on peut confirmer que les potentiels intercristallites mettent en relief une anisotropie dans le substrat.

aucunement l'orientation du substrat.

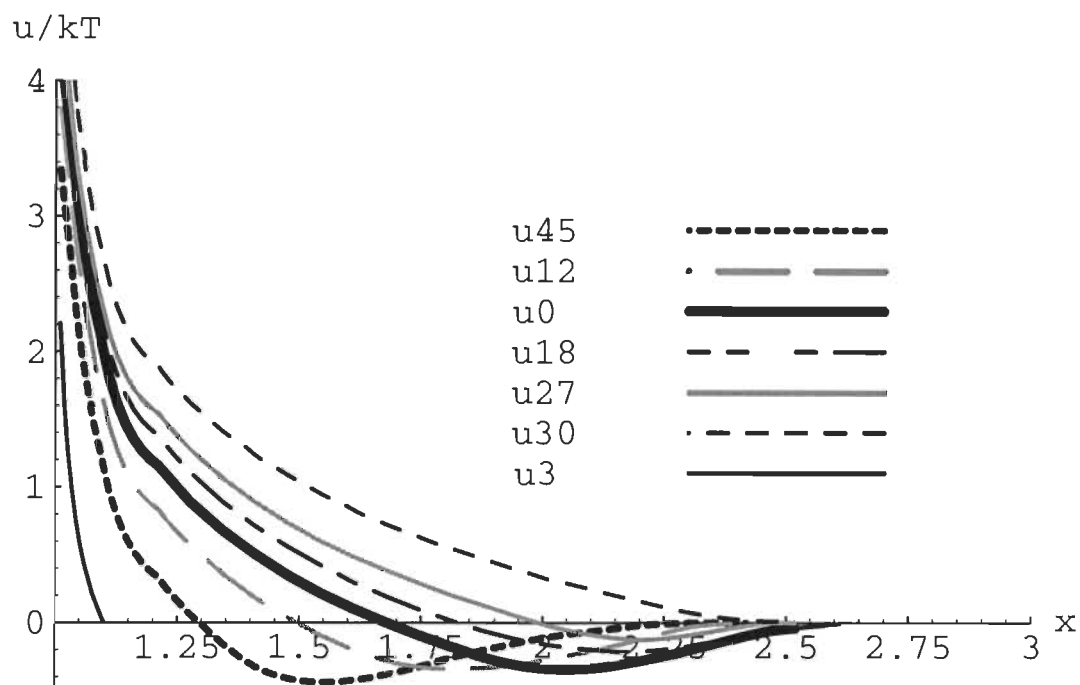


Figure 7.2 Potentiels finaux obtenus à partir des sept fonctions de distribution radiales de la figure (4.7).

7.3 Barrières de potentiels.

La barrière de potentiel est le potentiel calculé quand x tend vers 1,01. Elle correspond à l'énergie nécessaire pour mettre deux cristallites en contact (voir fig. 7.4). On remarque différentes hauteurs de barrière de potentiels suivant la direction azimutale d'approche des cristallites. Il est évident que la direction azimutale d'approche des cristallites est un facteur important dans le processus de coalescence dynamique.

7.4 Forces d'interaction.

Des potentiels obtenus, on peut déduire les forces d'interaction entre paire de

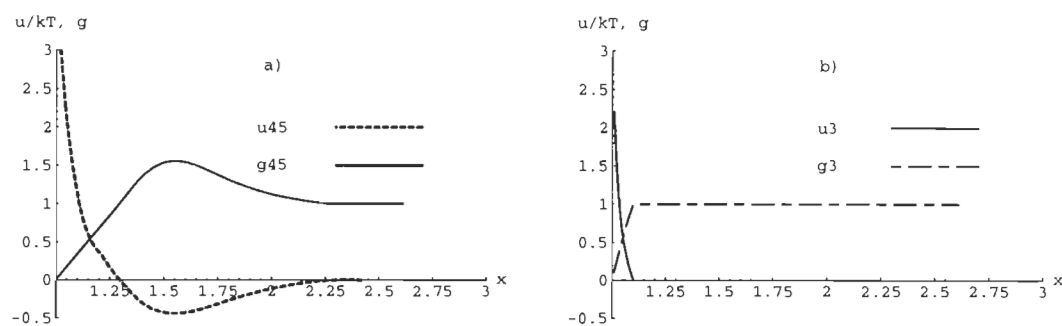


Figure 7.3 Correspondance entre le potentiel d'interaction et la fonction de distribution radiale.

Tableau 7.1 Coordonnées du puits de potentiel (x_{min} , u_{min}/kT) pour les fonctions de distribution radiales g_0 , g_{12} , g_{18} , g_{27} , g_{45} .

Fonction de distribution radiales	$x_{min} = \frac{R}{\langle D \rangle}$	u_{min}/kT
g_0	2,04	- 0,34
g_{12}	1,83	- 0,33
g_{18}	2,18	- 0,21
g_{27}	2,21	- 0,12
g_{45}	1,55	- 0,44

cristallites à partir de :

$$F(R) = -\frac{du}{dx}. \quad (7.1)$$

La figure (7.5) représente les forces d'interactions correspondant aux potentiels de la figure (7.2). On constate l'existence de forces répulsives quand la paire de cristallites est très proche. Dans certaines directions, ces forces deviennent "attractives", comme le cas de g_{45} , où F_{45} est attractive pour R compris entre 90 et 120 Å. Ceci implique que dans cet intervalle, le phénomène de coalescence est plus facile à déclencher.

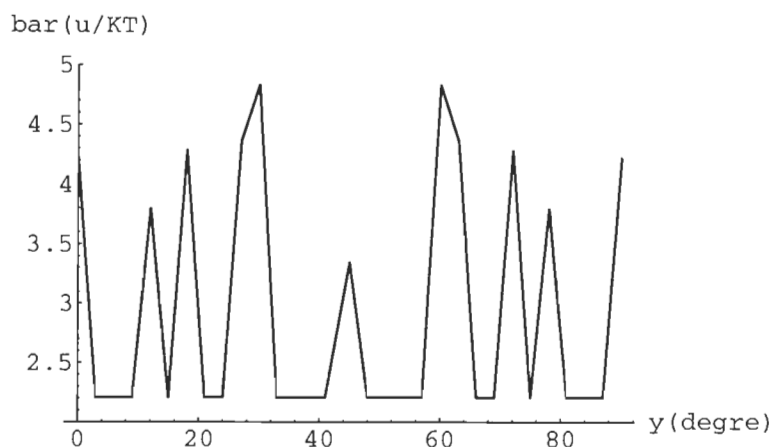


Figure 7.4 Barrière de potentiel en fonction de la direction azimutale d'approche de deux cristallites, y .

Pour de grandes distances ($> 120 \text{ \AA}$), la force d'interaction est négligeable. La force d'interaction dépend donc de la direction d'approche des cristallites, ce qui reflète l'anisotropie du substrat. On constate aussi la présence de discontinuités, alors que théoriquement, la fonction dérivée du potentiel doit être une fonction continue. Ces discontinuités ont été induites lors de l'interpolation des fonctions de distribution radiales expérimentales $g(R)$. Nous allons voir de façon plus détaillée l'origine de ces discontinuités dans le paragraphe 7.6.

7.5 Coefficient de réussite à l'acte de coalescence.

Le facteur d'efficacité de choc (ou facteur de réussite à l'acte de coalescence) δ représente le nombre de chocs nécessaire entre deux cristallites pour obtenir un acte de coalescence.

Comme nous l'avons mentionné dans l'introduction, tous les chocs ne peuvent être efficaces; ce qui signifie qu'il existe une barrière d'activation ΔG à surmonter

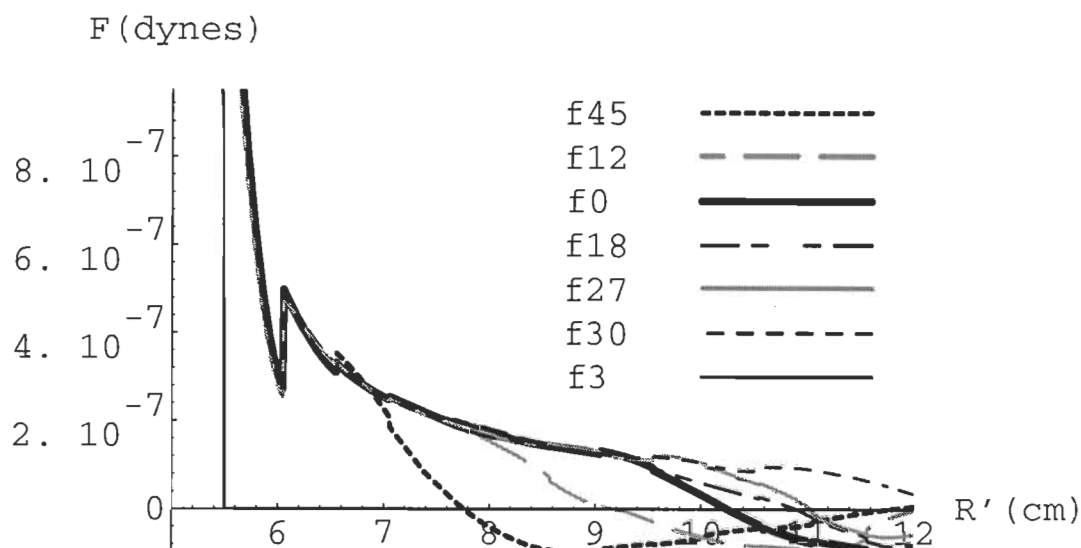


Figure 7.5 Forces d'interaction entre paire de cristallites correspondant aux fonctions de distribution radiales de la figure 7.2 en fonction de R' , ($R' = R * 10^{-7}$).

par les cristallites au cours d'un choc pour mener à l'acte de coalescence. Cette barrière peut être calculée à partir de la force d'interaction de la façon suivante :

$$\Delta G = \int_0^{\infty} F(x) dx. \quad (7.2)$$

Le coefficient d'efficacité du choc δ est alors exprimé avec la relation :

$$\delta = \exp\left(-\frac{\Delta G}{R^* T}\right). \quad (7.3)$$

où R^* est la constante des gaz parfaits et T la température du substrat².

² ou température de mise en équilibre de la collection de cristallites.

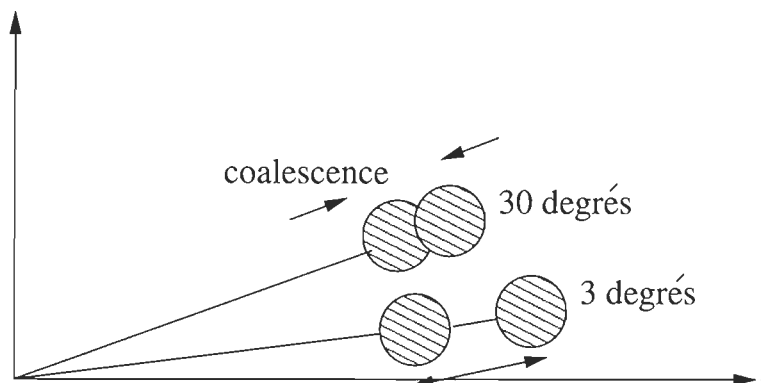


Figure 7.6 Représentation graphique de la variation du phénomène de coalescence en fonction de la direction d'approche.

Le Tableau (7.2) donne les différentes valeurs de δ suivant les directions azimutales d'approche des cristallites. La représentation graphique du coefficient d'efficacité du choc en fonction de l'angle azimutal est donnée par la figure (7.6). On constate que la probabilité de coalescence est très forte suivant la direction "30 degrés"³ ($\delta_{30} = 0,8 \cdot 10^{-3}$). Ce qui signifie qu'il y aura un choc efficace par $N = 10^3$ chocs. La plus faible probabilité pour la réalisation d'un acte de coalescence est donc suivant la direction "3 degrés" ($\delta_3 = 11,0 \cdot 10^{-3}$).

7.6 Corrections réalisées sur les potentiels.

Les discontinuités constatées dans les forces d'interaction proviennent des fonctions de potentiels (voir fig. 7.5). Effectivement, lors du tracé des potentiels, nous avons effectué une interpolation des données expérimentales pour avoir une fonction continue. Le potentiel initial est donné par l'équation (6.7). Celui-ci est approximé par une interpolation linéaire. Au cours du processus d'itération, on effectue une dérivation de ce potentiel. Nous avons approximé le logarithme de la fonction de distribution radiale interpolée par une fonction en $1/r^n$ où n varie de -2 à -8 (voir Appendice C). Nous pensons que les discontinuités sont dues à un

³ Ces 30 degrés sont toujours pris par rapport à une origine arbitraire.

Tableau 7.2 Facteur de réussite à l'acte de coalescence (δ) correspondant aux potentiels de la figure 7.2.

Fonction de distribution radiales	($\delta * 10^{-3}$)
g_{12}	2,2
g_{18}	1,3
g_{30}	0,8
g_{27}	1,2
g_{45}	3,5
g_0	1,4
g_3	11,0

mauvais choix de l'ordre d'interpolation et au modèle considéré pour approximer le potentiel initial.

En effet, nous avons réalisé plusieurs fois le calcul de potentiel en changeant le modèle d'approximation. On constate que les potentiels obtenus dans les premières iterations sont légèrement différents selon le modèle utilisé, mais que les potentiels finaux sont identiques. Ce qui confirme que l'approximation de BGY converge toujours vers le même potentiel final quelle que soit la condition initiale. Cependant, nous n'avons pas pu trouver un modèle approprié qui élimine entièrement ces discontinuités.

D'autres calculs ont été effectués pour éliminer ces discontinuités en modifiant l'ordre d'interpolation utilisé sur les potentiels intermédiaires. Nous avons remarqué que les dérivées de ces potentiels sont largement influencées. La figure (7.8) illustre cette différence dans le cas de g_{45} . Elle met en relief ces discontinuités et leur variation selon l'ordre d'interpolation imposé sur le premier potentiel obtenu par itération.

Après de nombreux essais, nous n'avons pas trouvé un ordre d'interpolation

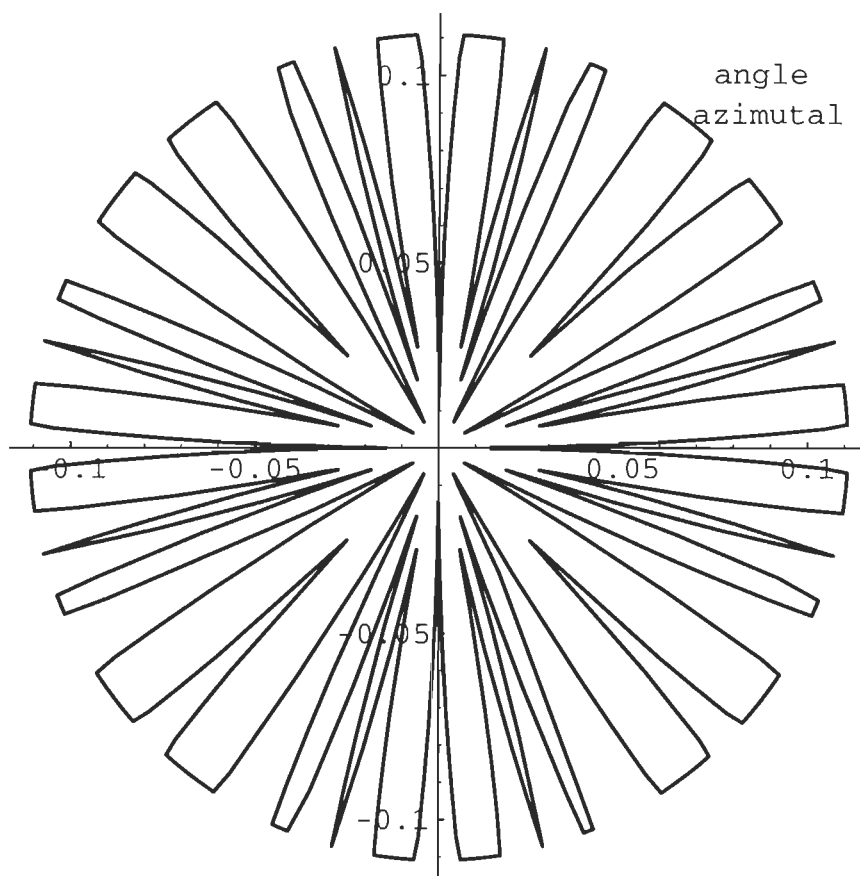


Figure 7.7 Représentation graphique de la variation du facteur de réussite à l'acte de coalescence (δ) en fonction de l'angle azimutal d'approche des cristallites.

qui permet d'éliminer complètement ces discontinuités. Notre choix s'est porté sur l'ordre 3. Pour contourner la difficulté de trouver un ordre d'interpolation, nous avons cherché une expression analytique pour la fonction de distribution sans passer par une interpolation des points expérimentaux. Une étude sur le comportement de la courbe résultante des points expérimentaux révèle que les fonctions de distribution radiales peuvent être représentées par une combinaison non-linéaire de plusieurs fonctions :

- une fonction oscillatoire périodique;
- une fonction exponentielle pour atténuer l'oscillation de la première fonction;
- une fonction de la forme $\frac{1}{r^b}$ pour diminuer l'amplitude des oscillations.

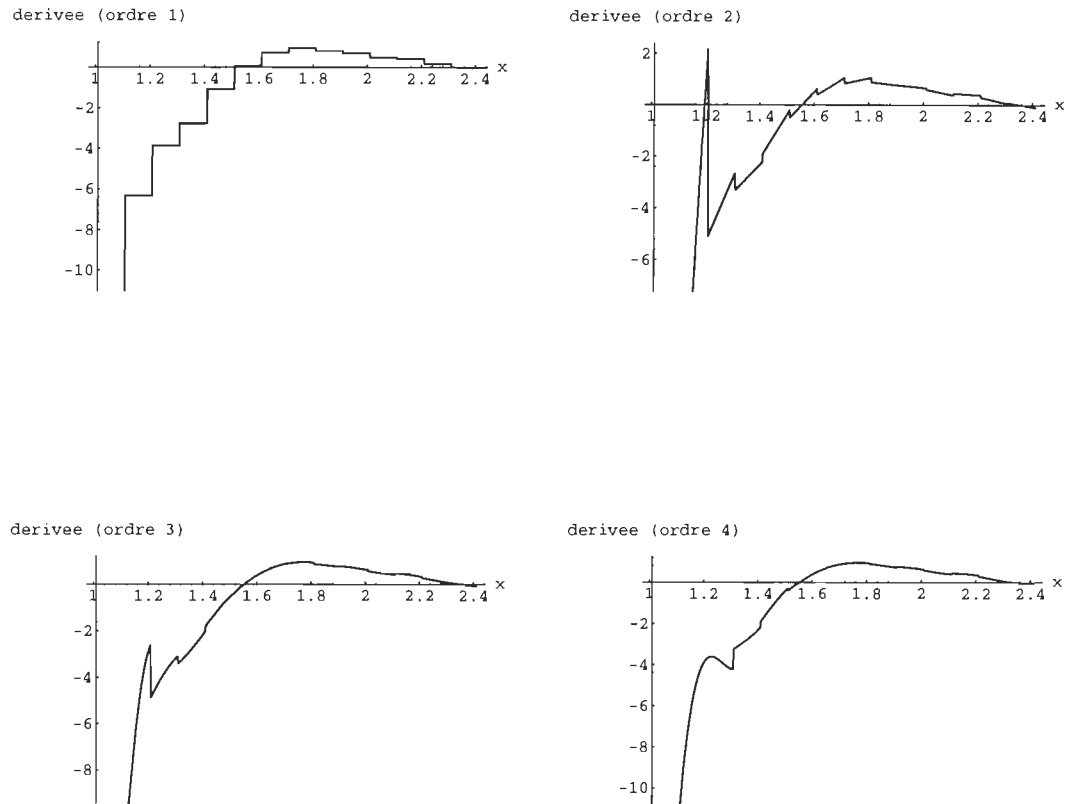


Figure 7.8 Influence de l'ordre d'interpolation sur les dérivées des potentiels.

L'approximation de la fonction de distribution radiales peut s'écrire :

$$g(r) = (f - (\frac{a}{r^b})(\exp[-c(r-1)])(\cos[d r - e])). \quad (7.4)$$

où a , b , c , d , e et f sont des constantes que nous avons déterminé à partir de la méthode “des moindres carrés”. La figure (7.9) donne une idée sur la bonne correspondance entre la courbe expérimentale en pointillé et celle obtenue avec ce modèle, qu'on appellera *modèle non-linéaire*. Nous avons montré cette correspondance pour le cas de g_{45} . Une bonne correspondance a également été observée pour toutes les autres fonctions de distribution radiales. Nous avons recalculé les potentiels et les forces d'interaction avec les nouvelles fonctions de distribution radiales approximées à l'aide de l'équation (7.4) avec le même processus d'itération.

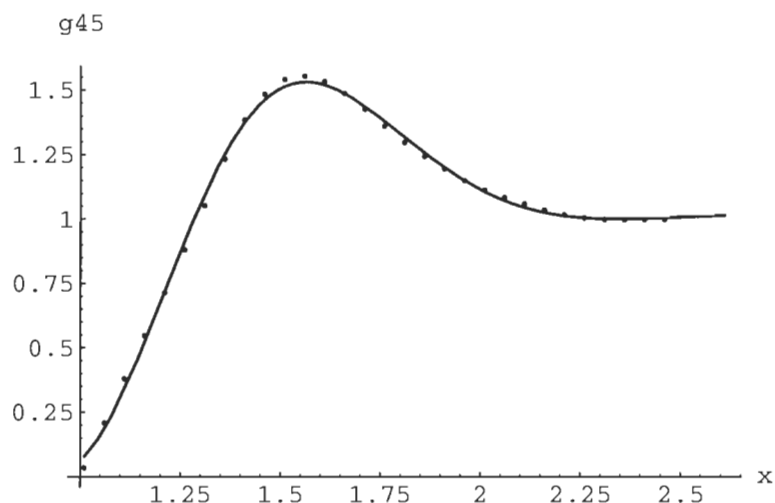


Figure 7.9 Correspondance entre les fonctions expérimentales en pointillé et les fonctions obtenues par le modèle non-linéaire en trait plein donné par l'équation (7.4) pour g_{45} .

Nous avons gardé les mêmes conditions d'itération, la même condition initiale et la même condition de sortie.

Les figures (7.10) et (7.11) représentent respectivement les potentiels et les forces d'interaction déterminés à partir du modèle non-linéaire. La première chose à remarquer est que nous arrivons à éliminer les discontinuités induites par le modèle linéaire.

Nous avons reporté les valeurs de la barrière de potentiel calculée à partir du deuxième modèle non-linéaire (voir fig. 7.12). On remarque une nette différence entre ces valeurs et les valeurs trouvées à partir du premier modèle (fig. 7.4). La cause de cette différence sera discutée dans le paragraphe (7.8.2).

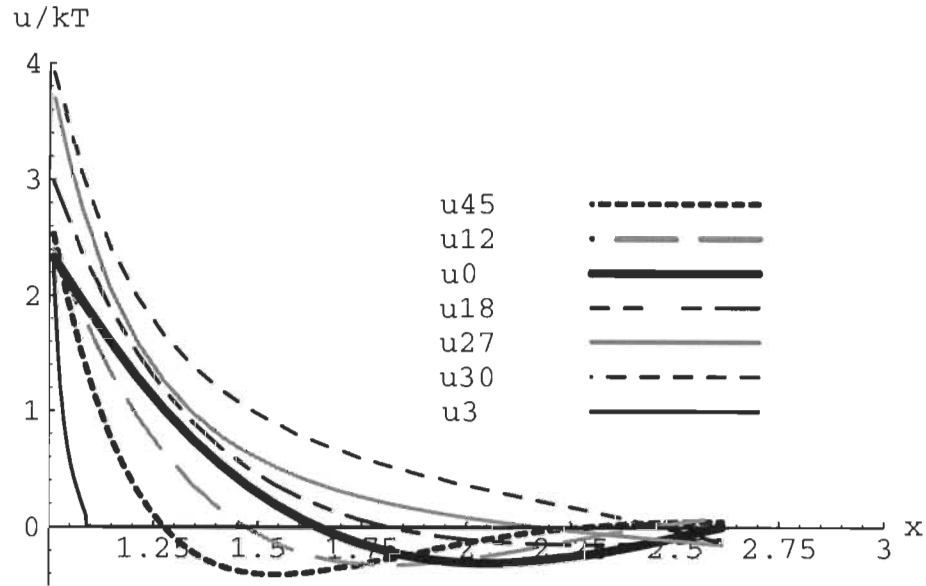


Figure 7.10 Potentiels d'interaction provenant d'une collection de cristallites d'Au sur (100)FLi déterminés à partir des fonctions de distribution radiales de la figure 4.7 (modèle non-linéaire).

Le calcul du facteur d'efficacité à partir de l'équation (7.3) déduit du modèle non-linéaire est trouvé résumé dans la figure (7.13) où on représente la variation de δ en fonction de la direction azimutale d'approche des cristallites. On confirme une fois de plus que l'acte de coalescence est directement relié à cette direction et donc à l'anisotropie du substrat. On obtient un facteur de l'ordre de 10^{-3} qui est assez élevé par rapport à celui trouvé expérimentalement par Métois [17] ($\delta \sim 10^{-7}$). On constate aussi une légère différence entre ces valeurs et les valeurs de δ trouvées avec le premier modèle (linéaire). Ce point sera étudié dans le paragraphe (7.8.3).

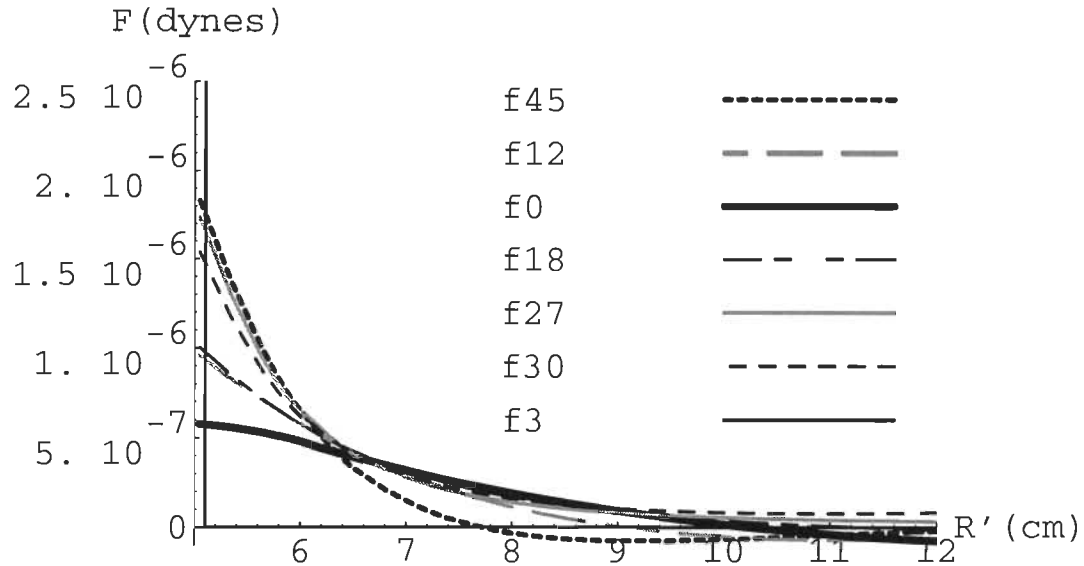


Figure 7.11 Forces d'interaction provenant d'une collection d'Au sur (100)FLi déterminées à partir des fonctions de distribution radiales de la figure 4.7 en fonction de R' : $R' = R * 10^{-7}$, (modèle non-linéaire).

7.7 Précautions à prendre avec le modèle non-linéaire.

Nous avons réussi à éliminer les discontinuités induites par le premier modèle et à corriger l'allure des potentiels et des forces. Cependant, nous avons eu certains problèmes lors de l'approximation non-linéaire :

- a) Le choix de la borne supérieure de l'équation (6.3) surtout pour les fonctions présentant un maximum important, comme g_{45} . Nous n'avons pas pu avoir des résultats quand la borne supérieure est très grande ($R+s = 2,6$) pour les fonctions ayant de grandes oscillations. C'est probablement dû à l'influence de la contribution du cosinus dans l'équation (7.4) .

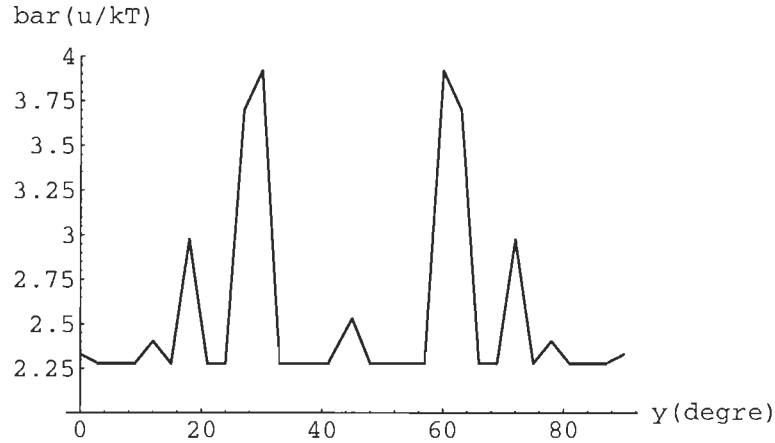


Figure 7.12 Barrières de potentiel déterminées à partir du modèle non-linéaire en fonction de la direction azimutale d'approche de deux cristallites, y .

b) Notons aussi que les valeurs a , b , c , d , e et f sont des constantes qui vont être déterminées lors de l'approximation non-linéaire, donc leur signe initial n'est pas important. Nous avons remarqué le rôle du signe de la constante c pour certaines fonctions de distribution radiales qui n'étaient pas initialement interpolées. Le problème ne se pose donc pas si les données expérimentales sont interpolées (voir fig. 7.14). La courbe en petits segments de la figure 7.14 représente la fonction de distribution obtenue sans interpolation avec une constante c positive. On remarque qu'elle ne coïncide pas avec la courbe expérimentale en pointillé. Si la constante c est négative, on obtient la courbe en continue qui correspond à la courbe expérimentale. Le problème du choix du signe de c ne se pose pas si on fait une interpolation des fonctions de distribution. Les autres constantes ne posent pas de problème. On obtient le même résultat quel que soit leur signe. Nous pensons que la fonction $\exp[-c(r-1)]$ a une grande influence sur les fonctions présentant de grandes oscillations.

c) Un autre point à signaler est l'influence de la distance minimale entre la paire de cristallites, qu'on va appeler b_i ⁴. Pour certaines fonctions, la valeur

⁴ b_i : borne inférieure de l'équation (6.2)

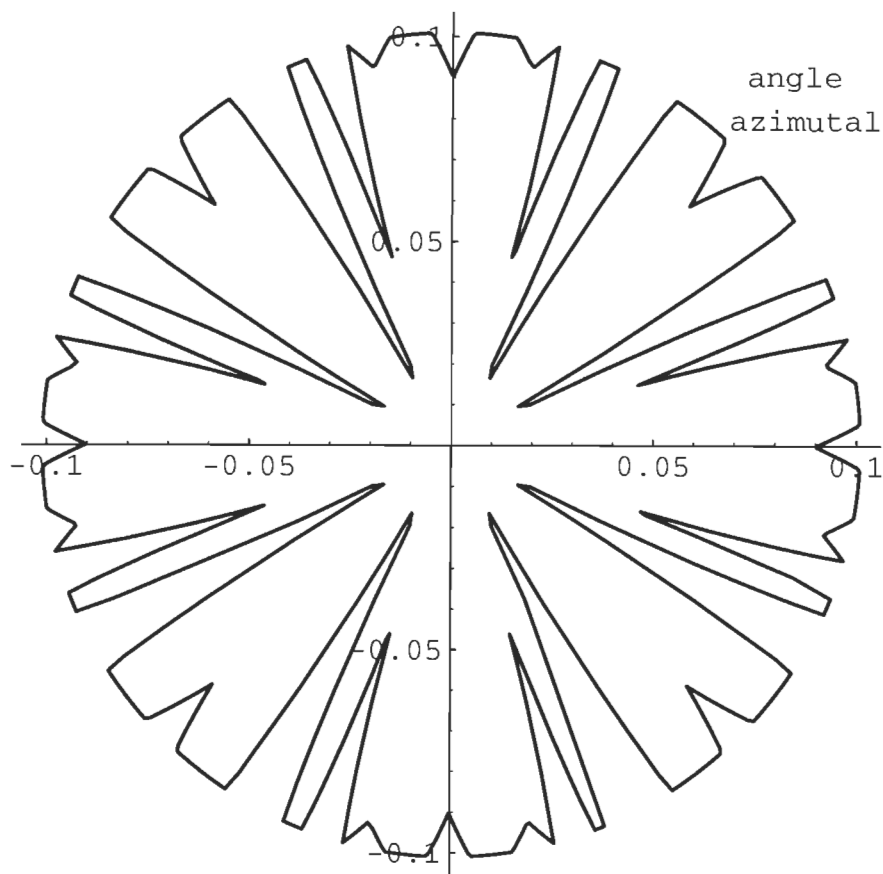


Figure 7.13 Représentation graphique de la variation du facteur de réussite à l'acte de coalescence (δ) en fonction de l'angle azimutal d'approche des cristallites.

de b_i joue un grand rôle lors du calcul des potentiels. Nous avons fixé b_i à 1,01 ou encore, avant normalisation, à 50,5 Å (voir chap VI). Nous avons constaté une différence au niveau du potentiel et de la barrière de potentiel pour $b_i = 1,1$. La figure (7.15) illustre cette différence dans le cas de g_{30} . D'où l'importance de la valeur de la distance minimale entre les cristallites de la paire.

d) Nous avons essayé d'approximer la fonction g_3 par une fonction linéaire ($ar+b$) et non pas par l'équation (7.4). Mais nous avons obtenu un potentiel qui diverge beaucoup de celui trouvé avec le modèle linéaire. C'est pour

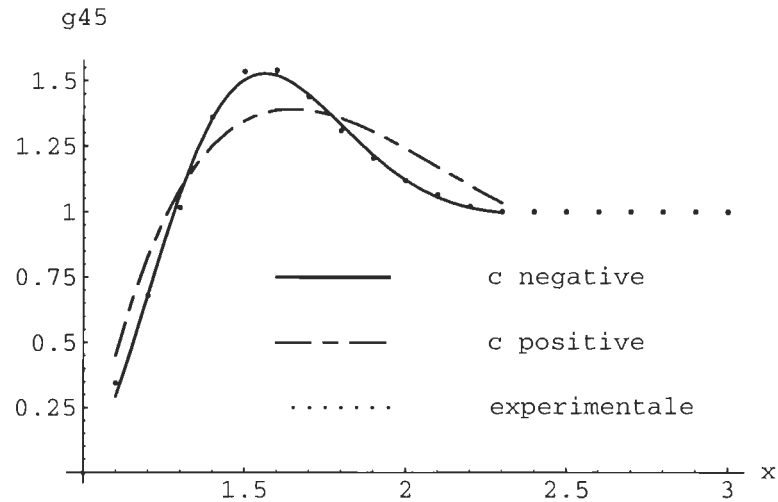


Figure 7.14 Influence de l'interpolation et du signe de la constante c ; fonction de distribution obtenue sans interpolation avec c positive (- - -), fonction de distribution obtenue sans interpolation avec c négative (—) et courbe expérimentale (....).

cette raison que nous avons choisi d'approximer g_3 par la fonction (7.4).

En conclusion, l'interpolation et un bon choix pour la borne supérieure sont nécessaires pour les fonctions présentant de grandes oscillations. Autrement dit, dans certaines directions où la force attractive est plus importante que la force répulsive, il est nécessaire de réduire la borne supérieure qui représente la distance à partir de laquelle le troisième cristallite n'a plus d'influence sur la paire.

7.8 Comparaison des résultats obtenus à partir des deux modèles.

Les deux modèles linéaire et non-linéaire donnent des résultats pratiquement

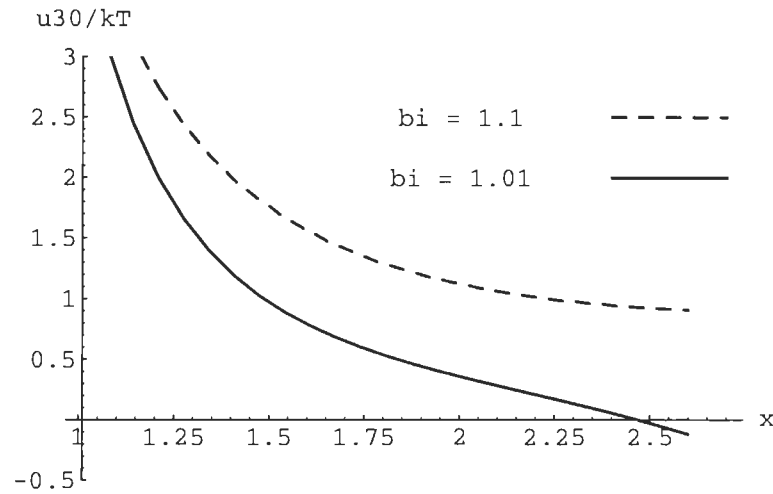


Figure 7.15 Influence de la valeur de la borne inférieure (b_i) de l'intégrale (6.2) sur le potentiel final.

similaires; l'allure générale des potentiels d'interaction est conservée. Le deuxième modèle nous donne des résultats beaucoup plus précis. Nous allons faire une comparaison détaillée de la barrière de potentiel, du potentiel, des forces d'interaction et des facteurs de réussite à l'acte de coalescence.

7.8.1 Comparaison des potentiels d'interaction.

Les potentiels obtenus par les deux modèles conservent la même allure générale mais présentent des différences au niveau des positions du puits de potentiel et de la barrière de potentiel. On remarque que les potentiels obtenus à partir des fonctions de distribution radiales à faibles oscillations sont identiques pour les deux modèles, comme c'est le cas pour u_3 . Par contre, pour les fonctions de distribution radiales à fortes oscillations, les deux modèles donnent des poten-

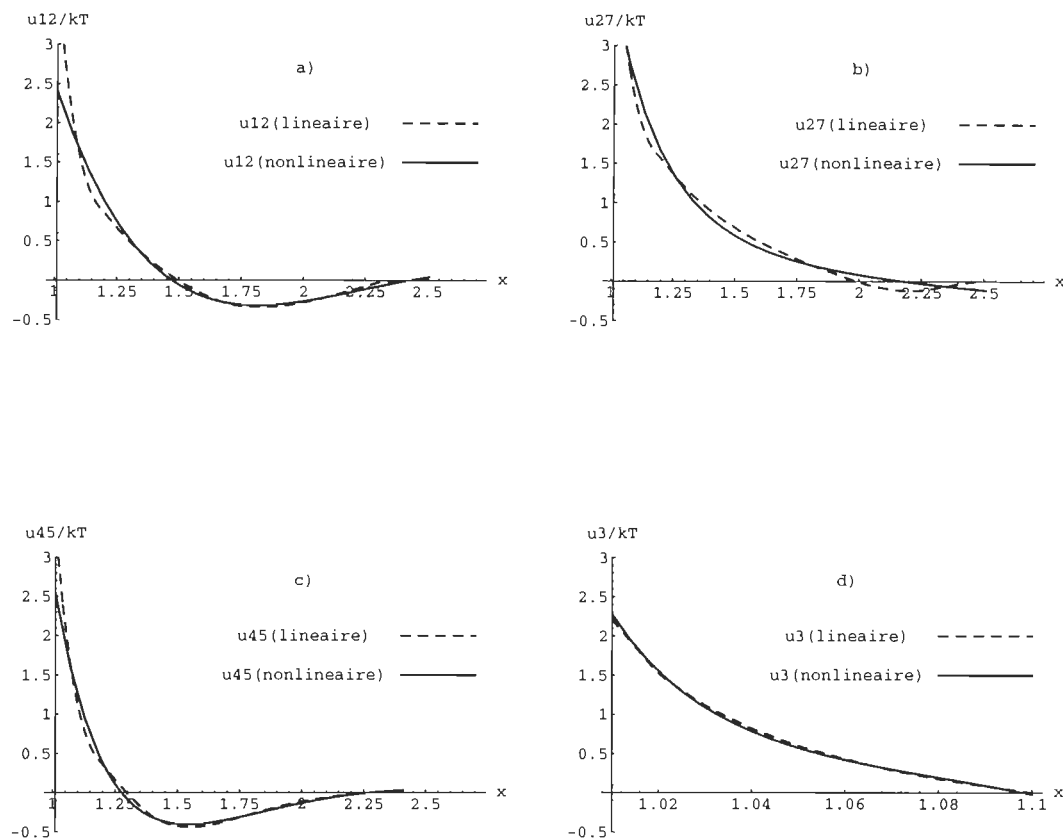


Figure 7.16 Comparaison entre les potentiels finaux obtenus avec des approximations linéaire et non-linéaire.

tiels différents. Les potentiels obtenus avec une approximation non-linéaire sont les plus précis, car ils sont obtenus à partir de fonctions de distribution radiales approximées (voir fig. 7.16).

7.8.2 Comparaison des barrières de potentiels.

En comparant les variations des barrières de potentiels, on constate une nette différence entre les résultats obtenus avec les deux modèles (voir tableau 7.3). Nous pensons que les valeurs obtenues à l'aide du modèle non-linéaire sont fausses.

Tableau 7.3 Comparaison entre les valeurs de barrière de potentiel pour les deux modèles utilisés.

Fonction de distribution radiale	Barrière de potentiel (cas linéaire) (u/kT)	Barrière de potentiel (cas non-linéaire) (u/kT)
g_0	4,22	2,33
g_3	2,20	2,27
g_{12}	3,79	2,40
g_{18}	4,28	2,97
g_{27}	4,36	3,69
g_{30}	4,83	3,91
g_{45}	3,34	2,53

Ceci est dû au terme en cosinus qui induit cette variation quand on est proche de la borne inférieure, c'est-à-dire quand R tend vers 50 \AA . Ce problème a été résolu en remplaçant la fonction de distribution radiale expérimentale dans l'intervalle 1,01 jusqu'au premier point d'inflexion par une fonction linéaire. Les résultats du calcul de la barrière de potentiel après correction deviennent identiques à ceux obtenus par le modèle linéaire (voir fig. 7.17).

D'après le tableau 7.3, nous constatons que la barrière de potentiel de la fonction g_3 est restée pratiquement inchangée après correction. Ceci s'explique par le fait que la fonction en cosinus de l'équation (7.4) avait peu d'influence sur la fonction g_3 , cette dernière ne présente pas de maximum.

7.8.3 Comparaison des coefficients de réussite à l'acte de coalescence.

Le tableau 7.4 résume les différentes valeurs de δ obtenues à partir des deux modèles. Nous notons que l'ordre de grandeur (10^{-3}) est conservé, mais une différence apparaît entre les fonctions de la direction azimutale considérée.

Nous avons pensé corriger cette différence en utilisant les valeurs de po-

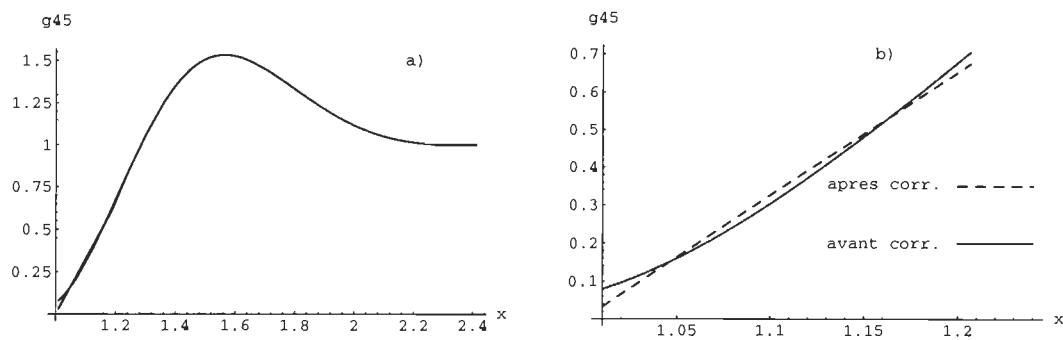


Figure 7.17 Correction de la barrière de potentiel pour g_{45} : a) comparaison de $g(x)$ approximé à l'aide du modèle non-linéaire et $g(x)$ après correction; b) même figure tracée pour $1,01 \leq x \leq 1,2$.

Tableau 7.4 Comparaison des facteurs de réussite à l'acte de coalescence (δ) obtenus avec les deux modèles.

Fonction de distribution	$\delta * 10^{-3}$ (linéaire)	$\delta * 10^{-3}$ (non-linéaire)
g_0	1.4	9.0
g_3	11.0	1.0
g_{12}	2.2	9.4
g_{18}	1.3	4.5
g_{27}	1.2	2.2
g_{30}	0.8	1.9
g_{45}	3.5	8.3

tentiels obtenues par le modèle non-linéaire après correction (voir paragraphe 7.8.2), mais nous constatons une légère différence entre les valeurs numériques de δ . Les valeurs de δ après correction s'approchent plus de celles obtenues avec l'approximation linéaire. Le tableau 7.5 donne les différentes valeurs de δ avant et après correction pour la fonction de distribution g_{45} .

Tableau 7.5 Comparaison du facteur de réussite à l'acte de coalescence (δ) avant et après correction du modèle non-linéaire pour g_{45} .

Fonction de distribution	$\delta * 10^{-3}$ avant correction	$\delta * 10^{-3}$ après correction
g_{45}	8.3	3.7

7.9 Conclusion.

Nous avons présenté dans ce chapitre tous les résultats expérimentaux obtenus par l'analyse numérique en utilisant deux types d'approximation. Nous avons montré les avantages et les inconvénients et de chacune d'elles et comparé les résultats obtenus par ces deux dernières. Les résultats trouvés sont plus précis que ceux trouvés par mes collègues Guerchi [35] et Robado [36]. Ceci est dû en premier lieu à la réduction de l'angle d'ouverture du cadran (3 degrés).

Tous les résultats obtenus confirme l'anisotropie des interactions entre paire de cristallites. La cause de cette anisotropie est due à la structure du plan de clivage (100)FLi. Cette anisotropie intervient dans le processus de coalescence dynamique. Par ailleurs, nous avons constaté que la barrière d'activation, les positions du potentiel minimal et la barrière de potentiel varient suivant la direction d'approche des cristallites. De telles informations peuvent aider à construire un modèle représentant la forme du champ de contrainte généré par les cristallites sur le substrat. Les valeurs numériques des facteurs de réussite à l'acte de coalescence sont de l'ordre de 10^{-3} . C'est environ trois ordres de grandeur plus grand que celles trouvées par Métois et al. [17]. Cette correction est due principalement au fait que Métois n'a pas tenu compte de l'anisotropie du substrat et qu'il a calculé une valeur moyenne de δ .

CONCLUSION

Dans le but de mettre en évidence l'anisotropie du substrat (100)FLi par la détermination des potentiels, des forces d'interaction entre cristallites, des barrières de potentiel et le facteur d'efficacité de choc, nous avons été amené à utiliser les fonctions de distribution radiales. La résolution numérique a été faite au moyen de l'approximation de Born-Green-Yvon en deux dimensions pour des systèmes isotropes. Deux modèles ont été proposés pour l'analyse numérique.

Nous avons fait une étude très précise. D'une part, nous avons travaillé sur des fonctions de distribution radiales prises sur des échantillons contenant une population de 500000 cristallites. D'autre part, nous avons travaillé sur des cadrans présentant une ouverture de 3 degrés. Ceci nous a permis de considérer que chaque fonction de distribution attribuée à un cadran donné est proche d'une fonction de corrélation.

En 1965, Cabrera [1] avait confirmé mathématiquement l'existence d'un champ de déformation généré par les cristallites qui se forment sur le substrat. Il avait montré que cette déformation est nécessaire pour l'adaptation dans l'interface des paramètres épitaxiaux du dépôt et du substrat. Dans notre cas, le substrat est le plan clivé (100)FLi. Toutes les variations observées dans les potentiels d'interaction prouvent l'anisotropie du substrat. On constate différentes amplitudes de barrière de potentiel, donc différentes forces répulsives entre les cristallites. On remarque aussi une variation des valeurs des puits de potentiel. Par conséquent, la direction d'approche des cristallites est un facteur très important dans le processus de la coalescence dynamique. On peut donc prévoir quelles sont les directions qui favorisent ou non la coalescence. Le potentiel d'interaction obtenu à partir de la fonction de distribution radiale présente une composante attractive et une autre répulsive. En général, la partie répulsive est

dominante. Mais à ces forces répulsives entre cristallites s'ajoutent d'autres facteurs responsables de l'attraction ou de la répulsion entre cristallites, autrement dit du phénomène de coalescence. Citons par exemple l'influence de l'orientation mutuelle des cristallites lors du contact.

Nous avons constaté une nette variation du facteur de réussite à l'acte de coalescence (δ), d'où la mise en évidence de l'anisotropie du substrat. Donc, les cristallites n'ont pas la même probabilité pour coalescer dépendamment de leur direction azimutale d'approche.

La différence entre nos résultats et ceux de Métois et al. [17] concernant la valeur numérique du facteur de réussite à l'acte de coalescence (δ) est dûe au fait que Métois a considéré un système isotrope. Donc, la valeur qu'il a déterminé est une valeur moyenne. En plus de l'anisotropie du substrat, l'orientation mutuelle des cristallites lors du contact est un autre facteur qui influence l'acte de coalescence.

Nous pouvons conclure, à la suite de ce travail, que les résultats énumérés précédemment répondent largement aux objectifs tracés au début de ce travail. En effet, le comportement des cristallites d'or déposés sur le substrat (100)FLi est maintenant assez bien connu, dans le cas anisotrope.

Les fonctions de distribution radiales permettent de trouver le potentiel entre cristallites, mais elles demeurent incapables d'expliquer la différence observée sur le facteur (δ) entre les résultats obtenus par l'analyse des fonctions de distributions radiales et ceux déduits par l'analyse des histogrammes de l'évolutions de taille lors d'une coalescence dynamique.

APPENDICE A

APPROXIMATION DE BGY, PY ET HNC

Dans cet appendice, nous allons résumer les trois approximations numériques pour déterminer les potentiels. Nous avons choisi d'utiliser dans ce mémoire l'approximation de BGY.

- Approximation de Born-Green-Yvon :

$$u(R) = -kT \ln g(R) + \rho_0 I_{BGY}(R), \quad (\text{A.1})$$

où :

$$I_{BGY}(R) = \int_0^\infty u'(s)g(s)K_{BGY}(R,s)ds, \quad (\text{A.2})$$

et

$$K_{BGY}(R,s) = \frac{1}{2} \int_{R-s}^{R+s} r[g(r) - 1][\sin^{-1}(Z_1) - \sin^{-1}(Z_2)]dr, \quad (\text{A.3})$$

avec

$$Z_1 = \frac{R^2 - (s^2 + r^2)}{2rs}, \quad (\text{A.4})$$

$$Z_2 = \frac{(s^2 + r^2)R^2 - (s^2 - r^2)^2}{2rsR^2}. \quad (\text{A.5})$$

- Approximation de Percus-Yevick :

$$u(R)/kT = -\ln g(R) + \ln[1 + \rho_0 I_{PY}(R)], \quad (\text{A.6})$$

où :

$$I_{PY}(R) = 4 \int_0^{\infty} s g(s) [1 - \exp(u(s)/kT)] K_{PY}(R, s) ds, \quad (A.7)$$

avec

$$K_{PY}(R, s) = \int_{R-s}^{R+s} \frac{r[g(r) - 1]}{\Gamma} dr. \quad (A.8)$$

- Approximation “Hypernetted chain” :

$$u(R)/kT = -\ln g(R) + \rho_0 I_{HNC}(R), \quad (A.9)$$

où :

$$I_{HNC}(R) = 4 \int_0^{\infty} [g(s) - 1 - \ln g(s) - u(s)/kT] K_{HNC}(R, s) ds, \quad (A.10)$$

avec

$$K_{HNC}(R, s) = K_{PY}(R, s) = \int_{R-s}^{R+s} \frac{r[g(r) - 1]}{\Gamma} dr. \quad (A.11)$$

Ces deux dernières approximations exigent un nombre d'itérations plus grand que celui demandé par notre approximation pour arriver au même résultat. On remarque que ces deux approximations ont le même noyau $K(R, s)$ ¹. Contrairement à l'équation de BGY, la convergence de la procédure d'itération de ces approximations dépend du choix de la condition initiale sur le potentiel $u(R)$. Ce point représente un avantage de la théorie développée dans ce mémoire (approximation de B-G-Y).

¹ Γ est défini dans le chap.III comme étant égal à $[2R^2(s^2 + r^2) - R^4 - (s^2 - r^2)^2]^{1/2}$.

APPENDICE B

DÉVELOPPEMENT DE L'INTÉGRALE (3.17)

Calculons l'intégrale

$$\begin{aligned}
 I(A, B) &= \int_A^B \frac{s^2 - r^2 + R^2}{R\Gamma} dR, \\
 &= \int_A^B \frac{R}{\Gamma} dR + (s^2 - r^2) \int_A^B \frac{dR}{R\Gamma}, \\
 &= I_1(A, B) + (s^2 - r^2) I_2(A, B).
 \end{aligned} \tag{B.1}$$

Pour ce faire, nous allons utiliser la relation d'Abramowitz et Stegun (1965) :

$$\begin{aligned}
 \int [(a + bx)(c + dx)]^{-1/2} dx &= -(-bd)^{-1/2} \sin\left(\frac{2bdx + ad + bc}{bc - ad}\right), \\
 (b > 0, d < 0).
 \end{aligned} \tag{B.2}$$

I_1 peut être transformée sous cette forme :

$$I_1(A, B) = \frac{1}{2} \left[\sin^{-1}\left(\frac{s^2 + r^2 - B^2}{2rs}\right) - \sin^{-1}\left(\frac{s^2 + r^2 - A^2}{2rs}\right) \right]. \tag{B.3}$$

en posant :

$$a = -(s + r)^2, \quad b = 1, \quad c = (s - r)^2, \quad d = -1.$$

De même, on peut évaluer I_2 en faisant le changement de variable $x \rightarrow 1/z$ et en prenant :

$$a = -1, \quad b = (s + r)^2, \quad c = 1, \quad d = -(s - r)^2.$$

on obtient alors :

$$I_2(A, B) = \frac{1}{2(s^2 - r^2)} \left[\sin^{-1} \left(\frac{-(s^2 - r^2)^2 + B^2(s^2 + r^2)}{2rsB^2} \right) - \sin^{-1} \left(\frac{s^2 + r^2 - A^2(s^2 + r^2)}{2rsA^2} \right) \right]. \quad (\text{B.4})$$

On peut maintenant calculer $I(A, B)$ dans les trois régions de la figure (3.2) :

région I :

$$I(R_1, r + s) = I_1(R_1, r + s) + (s^2 - r^2)I_2(R_1, r + s), \quad (\text{B.5})$$

$$I_1(R_1, r + s) = \frac{1}{2} [\sin^{-1}(-1) - \sin^{-1}(\frac{s^2 + r^2 - R_1^2}{2rs})], \quad (\text{B.6})$$

$$I_2(R_1, r + s) = 1/2(s^2 - r^2) [\sin^{-1}(-1) - \sin^{-1}(\frac{-(s^2 + r^2 - A^2(s^2 + r^2))}{2rsR_1^2})]. \quad (\text{B.7})$$

Cela implique que :

$$I(R_1, r + s) = \frac{1}{2} [\sin^{-1} Z_1 - \sin^{-1} Z_2], \quad (\text{B.8})$$

avec

$$Z_1 = \frac{R_1^2 - (s^2 + r^2)}{2rs}, \quad (\text{B.9})$$

et

$$Z_2 = \frac{(s^2 + r^2)R_1^2 - (s^2 - r^2)^2}{2rsR_1^2}. \quad (\text{B.10})$$

région II :

$$I(r - s, r + s) = I_1(r - s, r + s) + (s^2 - r^2)I_2(r - s, r + s), \quad (\text{B.11})$$

$$I_1(r - s, r + s) = \frac{1}{2} [\sin^{-1}(-1) - \sin^{-1}(1)], \quad (\text{B.12})$$

$$I_2(r - s, r + s) = 1/2(s^2 - r^2) [\sin^{-1}(1) - \sin^{-1}(-1)], \quad (\text{B.13})$$

ce qui donne :

$$\begin{aligned} I(r - s, r + s) &= \frac{1}{2} [\sin^{-1}(-1) - \sin^{-1}(-1)], \\ &= 0. \end{aligned} \quad (\text{B.14})$$

région III :

$$I(r-s, R_2) = I_1(r-s, R_2) + (s^2 - r^2)I_2(r-s, R_2), \quad (\text{B.15})$$

$$I_1(r-s, R_2) = \frac{1}{2}[\sin^{-1} \frac{(s^2 + r^2 - R_2^2)}{2rs} - \sin^{-1}(1)], \quad (\text{B.16})$$

$$I_2(r-s, R_2) = 1/2(s^2 - r^2) [\sin^{-1} \frac{-(s^2 - r^2) + R_2^2(s^2 + r^2)}{2rsR_2^2} - \sin^{-1}(-1)] \quad (\text{B.17})$$

D'où

$$I(r-s, R_2) = \frac{1}{2}[\sin^{-1} \gamma_1 - \sin^{-1} \gamma_2]. \quad (\text{B.18})$$

avec

$$\gamma_1 = \frac{(s^2 - r^2)^2 - R_2^2(s^2 + r^2)}{2rsR_2^2}, \quad (\text{B.19})$$

et

$$\gamma_2 = \frac{s^2 + r^2 - R_2^2}{2rs}. \quad (\text{B.20})$$

$I(r-s, R_2)$ reste fini quand $R_2 \rightarrow \infty$, mais $r(g(r) - 1) \rightarrow 0$ quand $r \rightarrow \infty$. Donc :

$$\lim_{R_2 \rightarrow \infty} \int_{R_2-s}^{R_2+s} r[g(r) - 1]I(r-s, R_2)dr = 0 \quad (\text{B.21})$$

Finalement, seule la région I contribue dans l'équation (3.18).

APPENDICE C

FONCTIONS DE DISTRIBUTION RADIALES

Les deux tableaux de cet appendice représentent les données expérimentales obtenues dans les sept cadrans. Le tableau C.1 représente les données de g_0 , g_{12} , g_{18} , g_{27} à g_{45} . Le tableau C.2 représente les données obtenues pour g_3 . Nous avons subdivisé ces données en deux tableaux car le pas de mesure n'est pas le même pour g_3 .

Tableau C.1 Fonctions de distribution radiales expérimentales obtenues dans différents cadrans, cas de l'Au/(100)FLi ($\langle d \rangle = 50 \text{ \AA}$; $\rho = 7,76 \cdot 10^{11} \text{ (cm}^{-2}\text{)}$; T = 373 K).

$x = \frac{r}{\langle d \rangle}$	g_0	g_{12}	g_{18}	g_{27}	g_{30}	g_{45}
1.0	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000
1.1	0.150	0.215	0.125	0.110	0.075	0.345
1.2	0.300	0.415	0.240	0.205	0.145	0.680
1.3	0.445	0.610	0.360	0.305	0.215	1.015
1.4	0.590	0.810	0.480	0.405	0.285	1.360
1.5	0.740	1.010	0.600	0.505	0.355	1.535
1.6	0.885	1.200	0.725	0.605	0.430	1.540
1.65		1.290				
1.7	1.030	1.350	0.850	0.701	0.500	1.440
1.75		1.390				
1.8	1.175	1.400	0.970	0.805	0.570	1.310
1.85		1.400				
1.9	1.320	1.390	1.085	0.901	0.640	1.205
1.95		1.360				
2.0	1.405	1.325	1.170	1.010	0.715	1.120
2.1	1.405	1.230	1.220	1.090	0.780	1.065
2.2	1.330	1.130	1.235	1.130	0.855	1.020
2.3	1.230	1.030	1.190	1.095	0.925	1.000
2.4	1.115	1.005	1.100	1.030	0.975	1.000
2.5	1.045	1.000	1.045	1.000	0.985	1.000
2.6	1.010	1.000	1.010	1.000	1.000	1.000
2.7	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000
2.8	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000	1.000

Tableau C.2 Fonction de distribution radiale expérimentale obtenue dans le cadran de g_3 , cas de l'Au/(100)FLi ($\langle d \rangle = 50 \text{ \AA}$; $\rho = 7,76 \cdot 10^{11} \text{ (cm}^{-2}\text{)}$; T = 373 K).

$x = \frac{r}{\langle d \rangle}$	g_3
1.0	0.000
1.05	0.550
1.075	0.800
1.1	1.000
1.2	1.000
1.3	1.000
1.4	1.000
1.5	1.000
1.6	1.000
1.7	1.000
1.8	1.000
1.9	1.000
2.0	1.000
2.1	1.000
2.2	1.000
2.3	1.000
2.4	1.000
2.5	1.000
2.6	1.000
2.7	1.000
2.8	1.000

APPENDICE D

PROGRAMME UTILISÉ POUR LE CALCUL DU NOYAU

$K_{BGY}(R, s)$ (cas linéaire)

Nous allons voir dans l'appendice ci-dessous et l'appendice E les programmes de calcul de $K_{BGY}(R, s)$ et des potentiels à l'aide du modèle linéaire. Nous avons réservé l'appendice F et G pour traiter le cas non-linéaire.

Le programme ci-dessous évalue les intégrales $K_{BGY}(R, s)$ pour toutes les valeurs de R ¹. La sortie du programme est une liste de points représentant la valeur de l'intégrale correspondante. Nous avons choisi de présenter comme exemple le programme qui calcul les $K_{BGY}(R, s)$ de g_{45} . Nous donnons par la suite les résultats pour $R = 50,5, 55,5, 80,5, 100,5, 110,5$ et $120,5$ (Å). Les autres résultats ne sont pas présentés, mais sont automatiquement générés par le même programme².

¹ Les valeurs de $K_{BGY}(R, s)$ sont celles générées par le programme sans approximation.

² Tous les programmes sont faits sur le logiciel "MATHÉMATICA".

Évaluation de $K_{BGY}(R, s)$ pour la fonction g_{45} .

$$\begin{aligned}
 g_{45} = & \{ \{1.0, 0.000\}, \{1.1, 0.345\}, \{1.2, 0.680\}, \\
 & \{ \{1.3, 1.015\}, \{1.4, 1.360\}, \{1.5, 1.535\}, \\
 & \{ \{1.6, 1.540\}, \{1.7, 1.440\}, \{1.8, 1.310\}, \\
 & \{ \{1.9, 1.205\}, \{2.0, 1.120\}, \{2.1, 1.065\}, \\
 & \{ \{2.2, 1.020\}, \{2.3, 1.000\}, \{2.4, 1.000\}, \\
 & \{ \{2.5, 1.000\}, \{2.6, 1.000\}, \{2.7, 1.000\} \};
 \end{aligned}$$

```

ig = Interpolation[ g45, InterpolationOrder -> 4 ][r];
res = r(ig - 1)[ArcSin[(R^2 - (s^2 + r^2))/(2rs)] - ArcSin[(R^2(s^2 + r^2) - (s^2 -
r^2)^2)/(2rsR^2)]];
Off[NIntegrate::inum];
Off[NIntegrate::nlim];
Off[NIntegrate::slowcon];
(* Calcul des KBGY *)
K = Table[ { R,
Print[R];
Table[ {s,
bi = Abs[R-s];
b1 = If[bi < 1.01, 1.01, bi];
NIntegrate[res, { r, b1, R+s }, WorkingPrecision -> 10,
AccuracyGoal -> 1 , PrecisionGoal -> 4] },
{ s, 1.01, 2.41, 0.1} ] },
{ R, 1.01, 2.41, 0.1 } ];
Save["rg45", K];
Do [k = K[[x]]; X = 0.1 x + 0.91; ka[X]=k[[2]], { x, 1, 15, 1 } ];

```

Valeurs de $K \rightarrow (R = 50.5 \text{ \AA})$

$\frac{R}{< d >}$	$\frac{s}{< d >}$	K
1.01	1.01	-0.1923454759610193
	1.11	-0.2755218876598032
	1.21	-0.3745605021362615
	1.31	-0.4805915657030533
	1.41	-0.5833015620115702
	1.51	-0.6734105848081781
	1.61	-0.7393614043388843
	1.71	-0.7660209147162517
	1.81	-0.7714267411852295
	1.91	-0.7557485092925444
	2.01	-0.7408745951313981
	2.11	-0.7339145770165667
	2.21	-0.6776723279316541
	2.31	-0.5846848134511315
	2.41	-0.4853554739437859
	2.51	0.
	2.61	0.
	2.71	0.
	2.81	0.
	2.91	0.
	3.01	0.
	3.11	0.
	3.21	0.
	3.31	0.
	3.41	0.
	3.51	0.
	3.61	0.
	3.71	0.
	3.81	0.
	3.91	0.
	4.01	0.
	4.11	0.
	4.21	0.
	4.31	0.

Valeurs de $K \rightarrow (R = 55.5 \text{ \AA})$

$\frac{R}{< d >}$	$\frac{s}{< d >}$	K
1.11	1.01	-0.2419896789230766
	1.11	-0.3098314854896996
	1.21	-0.3931534396057404
	1.31	-0.4907223684809413
	1.41	-0.5795310019659138
	1.51	-0.6578640003749813
	1.61	-0.7319277187132003
	1.71	-0.7660209147162517
	1.81	-0.7714267411852295
	1.91	-0.7557485092925444
	2.01	-0.7408745951313981
	2.11	-0.7339145770165667
	2.21	-0.6776723279316541
	2.31	-0.5846848134511315
	2.41	-0.4853554739437859
	2.51	0.
	2.61	0.
	2.71	0.
	2.81	0.
	2.91	0.
	3.01	0.
	3.11	0.
	3.21	0.
	3.31	0.
	3.41	0.
	3.51	0.
	3.61	0.
	3.71	0.
	3.81	0.
	3.91	0.
	4.01	0.
	4.11	0.
	4.21	0.
	4.31	0.

Valeurs de $K \rightarrow (R = 80.5 \text{ \AA})$

$\frac{R}{< d >}$	$\frac{s}{< d >}$	K
1.61	1.01	-0.3324260227514479
	1.11	-0.3753605325297904
	1.21	-0.427783143482896
	1.31	-0.4820623785509056
	1.41	-0.5405377498558411
	1.51	-0.593486670828876
	1.61	-0.6291849757088679
	1.71	-0.6490007791964599
	1.81	-0.6528852553397649
	1.91	-0.6417538319903756
	2.01	-0.6282234199023426
	2.11	-0.6072418877873532
	2.21	-0.5871905365962985
	2.31	-0.5643895191222234
	2.41	-0.5399486628865274
	2.51	0.
	2.61	0.
	2.71	0.
	2.81	0.
	2.91	0.
	3.01	0.
	3.11	0.
	3.21	0.
	3.31	0.
	3.41	0.
	3.51	0.
	3.61	0.
	3.71	0.
	3.81	0.
	3.91	0.
	4.01	0.
	4.11	0.
	4.21	0.
	4.31	0.

Valeurs de $K \rightarrow (R = 100.5 \text{ \AA})$

$\frac{R}{< d >}$	$\frac{s}{< d >}$	K
2.01	1.01	-0.3569183028138287
	1.11	-0.3700858603846084
	1.21	-0.4031369860359011
	1.31	-0.4383693686515841
	1.41	-0.4875706524250481
	1.51	-0.5247366281710092
	1.61	-0.5534560603083093
	1.71	-0.5736978481128267
	1.81	-0.5793473214856074
	1.91	-0.57888858896164
	2.01	-0.5688916050244992
	2.11	-0.55336073936342
	2.21	-0.5438599892594104
	2.31	-0.5165178448337176
	2.41	-0.4939915104036011
	2.51	0.
	2.61	0.
	2.71	0.
	2.81	0.
	2.91	0.
	3.01	0.
	3.11	0.
	3.21	0.
	3.31	0.
	3.41	0.
	3.51	0.
	3.61	0.
	3.71	0.
	3.81	0.
	3.91	0.
	4.01	0.
	4.11	0.
	4.21	0.
	4.31	0.

Valeurs de $K \rightarrow (R = 110.5 \text{ \AA})$

$\frac{R}{< d >}$	$\frac{s}{< d >}$	K
2.21	1.01	-0.3673377293694545
	1.11	-0.3961785520642279
	1.21	-0.3952340532166783
	1.31	-0.4168330157726054
	1.41	-0.4565909535490876
	1.51	-0.4926013356091652
	1.61	-0.5174310301652004
	1.71	-0.5376407961294358
	1.81	-0.5433161751143024
	1.91	-0.5400978175163704
	2.01	-0.537259950621068
	2.11	-0.5178603658030552
	2.21	-0.5015597755114253
	2.31	-0.4881876577765241
	2.41	-0.4791373177011825
	2.51	0.
	2.61	0.
	2.71	0.
	2.81	0.
	2.91	0.
	3.01	0.
	3.11	0.
	3.21	0.
	3.31	0.
	3.41	0.
	3.51	0.
	3.61	0.
	3.71	0.
	3.81	0.
	3.91	0.
	4.01	0.
	4.11	0.
	4.21	0.
	4.31	0.

Valeurs de $K \rightarrow (R = 120.5 \text{ \AA})$

$\frac{R}{< d >}$	$\frac{s}{< d >}$	K
2.41	1.01	-0.2636119712444432
	1.11	-0.340024736008449
	1.21	-0.3977404042070152
	1.31	-0.4356012255057641
	1.41	-0.439166548720776
	1.51	-0.4626101881526197
	1.61	-0.4814027946358309
	1.71	-0.494893337352884
	1.81	-0.5088193389505009
	1.91	-0.5008402569413104
	2.01	-0.4909847073039851
	2.11	-0.4835613802139731
	2.21	-0.479250006132811
	2.31	-0.4780210318929284
	2.41	-0.4794160701065318
	2.51	0.
	2.61	0.
	2.71	0.
	2.81	0.
	2.91	0.
	3.01	0.
	3.11	0.
	3.21	0.
	3.31	0.
	3.41	0.
	3.51	0.
	3.61	0.
	3.71	0.
	3.81	0.
	3.91	0.
	4.01	0.
	4.11	0.
	4.21	0.
	4.31	0.

APPENDICE E

PROGRAMME UTILISÉ DANS LE CALCUL DU POTENTIEL D'INTERACTION ENTRE CRISTALLITES (cas linéaire)

Le programme ci-dessous est subdivisé en deux parties. La première partie calcule le potentiel initial “pot” en utilisant l’équation (6.7). La deuxième partie calcule le potentiel par itérations successives jusqu’à ce que la condition (6.8) soit satisfaite (on rappelle ici que l’on prend toujours g_{45} comme exemple).

Partie I

(* Calcul du potentiel initial *)¹

pot1 = - Log [ig];

$t = Table[\{r, pot1\}, \{r, 1.01, 2.5, 0.05\}];$

$pot = Fit[t, \{r^{-8}, r^{-7}, r^{-6}, r^{-5}, r^{-4}, r^{-3}, r^{-2}\}, r];$

Save[”rg45”, pot];

$$\begin{aligned} pot &= 3273.011987212025/r^8 - 11922.31544628104/r^7 + 17312.05826587551/r^6 \\ &- 12691.90576553783/r^5 + 4897.463047637631/r^4 - 930.862232554401/r^3 \\ &+ 66.53090906434119/r^2 \end{aligned}$$

¹ l’expression de ig est donnée dans l’Appendice D

Partie II

```
(* Calcul des potentiels par itération successives. *)
(* Calcul du premier potentiel. *)
Clear[r];
pe = pot;
der=D[pe,r];
ps = Table[ { R,
Clear[r];
Print[R];
k1 = ka[R];
u=Interpolation[k1][r];
i = der u ig;
i1 = NIntegrate[i, { r, 1.01, 2.41 }, WorkingPrecision → 10,
AccuracyGoal → 1, PrecisionGoal → 4];
r = R;
x = -Log[ig] - 4.0 10-5 i1},
{ R, 1.01, 2.41, 0.1} ];
Clear[r];
pol = ps;
pol = ps;
Save["rg45", pol];
```

```
pol = {{1.01, 3.34570740205905}, {1.11, 0.970776940281045},
{1.21, 0.3377934033933587}, {1.31, -0.0493073340205548},
{1.41, -0.3268388464638192}, {1.51, -0.4334736760598489},
{1.61, -0.4276086045597329}, {1.71, -0.3557875503207791},
{1.81, -0.260827713129042}, {1.91, -0.1786213060374508},
{2.01, -0.1072918640316406}, {2.11, -0.05835434036119878},
{2.21, -0.01667454707527057}, {2.31, 0.0006745462154187301},
{2.41, -0.0001695880401881381}}.
```

```

(* Calcul du deuxième potentiel. *)
Clear[r];
pe = pol;
ip = Interpolation[pe][r];
der = D[ip, r];
ps = Table[ { R,
Clear[r];
Print[R];
k1 = ka[R];
u = Interpolation[k1][r];
i = der u ig;
i1 = NIntegrate[i, {r, 1.01, 2.41}, WorkingPrecision -> 10,
AccuracyGoal -> 1 ,PrecisionGoal -> 4];
r = R;
x = -Log[ig] - 4.0 10-5 i1},
{ R, 1.01, 2.41, 0.1 }];
Clear[r];
po2 = ps;
Save["rg45", po2];

po2 = {{1.01, 3.345706999523966}, {1.11, 0.970776443189726},
{1.21, 0.3377927942554266}, {1.31, -0.04930801478858416},
{1.41, -0.326839476967205}, {1.51, -0.4334743297327816},
{1.61, -0.4276092722492101}, {1.71, -0.3557882315124563},
{1.81, -0.2608284019891247}, {1.91, -0.1786220117339911},
{2.01, -0.1072925803300904}, {2.11, -0.05835510858048567},
{2.21, -0.01667533578501046}, {2.31, 0.0006738072873008911},
{2.41, -0.0001700719980323159}}.

```

```

(* Calcul du troisième potentiel. *)
n = po1;
n1 = po2;
spd = 0;
Do[y = n[[x]]; z = y[[2]]; y1 = n1[[x]]; z1 = y1[[2]]; dif = Abs[z-z1];
spd = spd+dif,
{ x, 1, 15, 1} ];
Save["rg45", spd]
If[spd < 10-3, Quit[] ];
Clear[r];
pe = po2;
ip = Interpolation[pe][r];
der = D[ip, r];
ps = Table[ { R,
Clear[r];
Print[R];
k1 = ka[R];
u = Interpolation[k1][r];
i = der u ig;
i1 = NIntegrate[i,{ r, 1.01, 2.41 }, WorkingPrecision → 10,
AccuracyGoal → 1,PrecisionGoal → 4];
r = R;
x = -Log[ig] - 4.0 10-51},
{ R, 1.01, 2.41, 0.1} ];
Clear[r];
po3 = ps;
Save["rg45", po3];
Quit[]

```

$$sdp = 9.71325989738557 * 10^{-6}$$

Le processus d'itération s'arrête dès la deuxième itération, car le sdp est déjà inférieur à 10^{-4} imposé par l'équation (6.8). Donc le potentiel final dans le cas

de g_{45} est “po2”.

APPENDICE F

PROGRAMME UTILISÉ POUR LE CALCUL DU NOYAU

$K_{BGY}(R, s)$ (cas non-linéaire)

Le programme ci-dessous évalue les intégrales $K_{BGY}(R, s)$ pour toutes les valeurs de R dans le cas non-linéaire. Nous donnons à la fin les résultats de $K_{BGY}(R, s)$ pour les mêmes valeurs de R prises dans le cas linéaire et pour la même fonction de distribution radiale g_{45} .

Évaluation de $K_{BGY}(R, s)$ pour la fonction g_{45} (cas non-linéaire).

$$\begin{aligned}
 g_{45} = & \{ \{1.0, 0.000\}, \{1.1, 0.345\}, \{1.2, 0.680\}, \\
 & \{ \{1.3, 1.015\}, \{1.4, 1.360\}, \{1.5, 1.535\}, \\
 & \{ \{1.6, 1.540\}, \{1.7, 1.440\}, \{1.8, 1.310\}, \\
 & \{ \{1.9, 1.205\}, \{2.0, 1.120\}, \{2.1, 1.065\}, \\
 & \{ \{2.2, 1.020\}, \{2.3, 1.000\}, \{2.4, 1.000\}, \\
 & \{ \{2.5, 1.000\}, \{2.6, 1.000\}, \{2.7, 1.000\} \}.
 \end{aligned}$$

```

Ig45 = Interpolation[g45][r];
g45=Table[ {r, Ig45 }, {r, 1.01, 2.5, 0.05 } ];
Needs["Statistics`NonlinearFit`"];
Off[NIntegrate::slwcon];
Off[NIntegrate::ncvb];
nlf1 = NonlinearFit[ g45, (f - (ar-b)(exp[-c(r - 1)])(Cos[dr - e])),
r, { a, b, c, d, e, f }, AccuracyGoal → 10, PrecisionGoal → 10,
MaxIterations → 200];
nlf1
{ a → 1.102328583906355, b → -8.09834793067126,
c → 7.517722852398092, d → 3.676277804120279,
e → 3.176450157397869, f → 1.03113206996676 }
Clear [a, b, c, d, e, f, r];
a = nlf1[[1]][[2]];
b = nlf1[[2]][[2]];
d = nlf1[[4]][[2]];
c = nlf1[[3]][[2]];
e = nlf1[[5]][[2]];
f = nlf1[[6]][[2]];
g = (f - (ar-b)(exp[-c(r - 1)])(Cos[dr - e]))

```

g

$$1.03113 - \frac{1.10233 \cdot r^{8.09835} \cos[3.17645 - 3.67628 \cdot r]}{\exp(7.51772 \cdot (-1 + r))}$$

```

pot = -Log[g];
p = Plot [g, {r, 1.01, 2.61 } ];
res = r[ArcSin[(R^2-(s^2+r^2))/(2rs)]-ArcSin[(R^2(s^2+r^2)-(s^2-r^2)^2)/(2rsR^2)]]((f-
(ar^-b)(exp[-c(r-1)])(Cos[dr-e]))-1);

```

```

(* Calcul des K *)
K = Table [ { R,
Print[R];
Table [ {s,
bi = Abs[R - s];
b1 = If[bi<1.01,1.01,bi];
NIntegrate[res, { r, b1, R + s } ] },
{ s, 1.01, 2.41, 0.1} ]},
{R, 1.01, 2.41, 0.1} ]
K = Re[K];
Save[ "nrg45", K ];
Do[k = K[[x]]; X = 0.91 + x/10; ka[X] = k[[2]], {x, 1, 15, 1 }];

```

Valeurs de $K \rightarrow (R = 50.5 \text{ \AA})$

$\frac{R}{< d >}$	$\frac{s}{< d >}$	K
1.01	1.01	-0.1909478939954419
	1.11	-0.2553868484232025
	1.21	-0.3141770746483798
	1.31	-0.3681630003776815
	1.41	-0.4189798225623862
	1.51	-0.4683021874307278
	1.61	-0.5173635712396621
	1.71	-0.566670470712896
	1.81	-0.615686082031567
	1.91	-0.6618302779609316
	2.01	-0.6938309861356582
	2.11	-1.191783452490653
	2.21	-1.644927756009244
	2.31	-1.894282022063016
	2.41	-1.905886371935023
	2.51	0.
	2.61	0.
	2.71	0.
	2.81	0.
	2.91	0.
	3.01	0.
	3.11	0.
	3.21	0.
	3.31	0.
	3.41	0.
	3.51	0.
	3.61	0.
	3.71	0.
	3.81	0.
	3.91	0.
	4.01	0.
	4.11	0.
	4.21	0.
	4.31	0.

Valeurs de $K \rightarrow (R = 55.5 \text{ \AA})$

$\frac{R}{< d >}$	$\frac{s}{< d >}$	K
1.11	1.01	-0.2385785454506134
	1.11	-0.2922489398085124
	1.21	-0.3418623807391943
	1.31	-0.3888984867879369
	1.41	-0.434946498144986
	1.51	-0.4812949682143789
	1.61	-0.528754547608499
	1.71	-0.5776161953639895
	1.81	-0.6276160639933697
	1.91	-0.6777123268706271
	2.01	-0.7250931893885287
	2.11	-0.7586210445181154
	2.21	-1.258580531737300
	2.31	-1.711967863566395
	2.41	-1.959864126852533
	2.51	0.
	2.61	0.
	2.71	0.
	2.81	0.
	2.91	0.
	3.01	0.
	3.11	0.
	3.21	0.
	3.31	0.
	3.41	0.
	3.51	0.
	3.61	0.
	3.71	0.
	3.81	0.
	3.91	0.
	4.01	0.
	4.11	0.
	4.21	0.
	4.31	0.

Valeurs de $K \rightarrow (R = 80.5 \text{ \AA})$

$\frac{R}{< d >}$	$\frac{s}{< d >}$	K
1.61	1.01	-0.3322829292000061
	1.11	-0.3643012636866323
	1.21	-0.3986949715987336
	1.31	-0.4354615705425938
	1.41	-0.4745447611246863
	1.51	-0.5158661123888290
	1.61	-0.5593506417665017
	1.71	-0.6049386089460951
	1.81	-0.6525843835941810
	1.91	-0.7022451245302010
	2.01	-0.7538601377660629
	2.11	-0.8073170270849540
	2.21	-0.8623909762438490
	2.31	-0.9186186720868400
	2.41	-0.9749861219733370
	2.51	0.
	2.61	0.
	2.71	0.
	2.81	0.
	2.91	0.
	3.01	0.
	3.11	0.
	3.21	0.
	3.31	0.
	3.41	0.
	3.51	0.
	3.61	0.
	3.71	0.
	3.81	0.
	3.91	0.
	4.01	0.
	4.11	0.
	4.21	0.
	4.31	0.

Valeurs de $K \rightarrow (R = 100.5 \text{ \AA})$

$\frac{R}{< d >}$	$\frac{s}{< d >}$	K
2.01	1.01	-0.4024502605573658
	1.11	-0.4072680731485045
	1.21	-0.4261871158895989
	1.31	-0.4555564889946772
	1.41	-0.4897273028575289
	1.51	-0.5272250179874184
	1.61	-0.5674320535879179
	1.71	-0.6100458389339620
	1.81	-0.6549080375936576
	1.91	-0.7019347858808438
	2.01	-0.7510831413351396
	2.11	-0.8023325012235480
	2.21	-0.8556723597671770
	2.31	-0.9110919956003440
	2.41	-0.9685688699151060
	2.51	0.
	2.61	0.
	2.71	0.
	2.81	0.
	2.91	0.
	3.01	0.
	3.11	0.
	3.21	0.
	3.31	0.
	3.41	0.
	3.51	0.
	3.61	0.
	3.71	0.
	3.81	0.
	3.91	0.
	4.01	0.
	4.11	0.
	4.21	0.
	4.31	0.

Valeurs de $K \rightarrow (R = 110.5 \text{ \AA})$

$\frac{R}{< d >}$	$\frac{s}{< d >}$	K
2.21	1.01	-0.3957083505006812
	1.11	-0.4352206651106009
	1.21	-0.4412821363391011
	1.31	-0.4617066358218793
	1.41	-0.4927258305716347
	1.51	-0.5285794398226155
	1.61	-0.5677727431640989
	1.71	-0.6096827626707225
	1.81	-0.6540049574842027
	1.91	-0.7005798670614444
	2.01	-0.7493227926261498
	2.11	-0.8001901546520580
	2.21	-0.8531608883487040
	2.31	-0.9082241697929780
	2.41	-0.9653690745442090
	2.51	0.
	2.61	0.
	2.71	0.
	2.81	0.
	2.91	0.
	3.01	0.
	3.11	0.
	3.21	0.
	3.31	0.
	3.41	0.
	3.51	0.
	3.61	0.
	3.71	0.
	3.81	0.
	3.91	0.
	4.01	0.
	4.11	0.
	4.21	0.
	4.31	0.

Valeurs de $K \rightarrow (R = 120.5 \text{ \AA})$

$\frac{R}{< d >}$	$\frac{s}{< d >}$	K
2.41	1.01	-0.3004655457279858
	1.11	-0.3872016747723020
	1.21	-0.4594204163817956
	1.31	-0.5029966784107076
	1.41	-0.5116882004001356
	1.51	-0.5352478832165938
	1.61	-0.5696879967414385
	1.71	-0.6090390951389871
	1.81	-0.6517582485824716
	1.91	-0.6972052277271620
	2.01	-0.7450683924369601
	2.11	-0.7951852793246427
	2.21	-0.8474700241263660
	2.31	-0.9018787223175830
	2.41	-0.9583903372377600
	2.51	0.
	2.61	0.
	2.71	0.
	2.81	0.
	2.91	0.
	3.01	0.
	3.11	0.
	3.21	0.
	3.31	0.
	3.41	0.
	3.51	0.
	3.61	0.
	3.71	0.
	3.81	0.
	3.91	0.
	4.01	0.
	4.11	0.
	4.21	0.
	4.31	0.

APPENDICE G

PROGRAMME UTILISÉ POUR LE CALCUL DU POTENTIEL D'INTERACTION ENTRE CRISTALLITES (cas non-linéaire)

Nous présentons ici le programme utilisé pour le calcul des potentiels pour la fonction de distribution radiale g_{45} à l'aide du modèle non-linéaire.

```
(* Calcul des potentiels *)  
w = 4;  
Do[Print[w];  
ps = pot;  
Do[  
sdp = 0;  
pe = ps;  
n = Table [ { r, ps }, { r, 1.01, 2.41, 0.1 } ];  
der = D [ pe, r ];  
ps = Table [ { R,  
Clear[ r ];  
k1 = ka[ R ];  
u = Interpolation[ k1 ][ r ];  
i = der u g;  
i1 = NIntegrate[ i, { r, 1.01, 2.41 } ];  
r = R;  
ps = -w 10-5 i1 - Log[g]], {R, 1.01, 2.41, 0.1}];  
Clear[ r, R, a1, b1, c1, d1, e1];
```

```

nlf2 = NonlinearFit
[ps, (-a1/r-b1)(exp[-c1(r - 1)])(Cos[d1r - e1]), r, {a1, b1, c1, d1, e1},
AccuracyGoal → 10, PrecisionGoal → 10, MaxIterations → 600];
a1 = nlf2[[1]][[2]];
b1 = nlf2[[2]][[2]];
c1 = nlf2[[3]][[2]];
d1 = nlf2[[4]][[2]];
e1 = nlf2[[5]][[2]];
ps = (-a1/r-b1)(exp[-c1(r - 1)])(Cos[d1r - e1]);
n1 = Table [ {r, ps }, {r, 1.01, 2.41, 0.1 } ];
Do[y = n[[x]]; z = y[[2]]; y1 = n1[[x]]; z1 = y1[[2]]; dif = Abs[z - z1];
sdp = sdp + dif, { x, 1, 15, 1 } ];
Print[ sdp ];
Save["nrg45", w, ps, sdp];
If[sdp < 110-4, Break[]];
q = t + 1,
{ t, 1, 20 } ];
w = w + 1;
If[w > 4, Break[]];
p = j + 1,
{ j, 1, 20 } ];

```

4

0.296183**0.0000255478**

$$3.57363 \frac{\cos[3.84763 + 3.14261r]}{\exp[0.0374068(-1 + r)]r^{4.2906}}$$

On remarque que le potentiel final est obtenu par deux itérations. Le sdp est égal à 0.0000255478. L'expression du potentiel est :

$$3.5736 \frac{\cos[3.84763 + 3.14261 \, r]}{\exp[0.0374068 \, (-1 + r)] \, r^{4.2906}}$$

LISTE DES RÉFÉRENCES

- [1] Cabrera N. 1965. " Sur le processus de formation des couches minces et les déformations et tensions qui en résultent." Mem. Sci. Rev. Met. vol. 62, 205-10.
- [2] Matsokin V.P. 1993. "Relaxation of stresses accompanied by the formation of dislocation and cracks on establishment of a contact between different crystals." Phys. Solid State, 35 (9), 1216-21.
- [3] Heavens, O. S., 1970. " Thin Film Physics." (METHUEN et CO LTD)
- [4] Walton D. 1962, "Nucleation of vapour deposits." J. Chim. Phys., 37, 2182-88
- [5] Bassett G. A. 1958. "Nucleation of evaporated metal layers on singles crystal substrates." Proceedings of the 4th Int. conference of electron microscopy, vol. 1, 512-15.
- [6] Zinsmeister G. 1968. "Theory of thin film condensation solution of the simplified condensation equations." Thin Solid Films, 2, 497-507.
- [7] Venables J. A. 1973. "Rate equation approaches to thin film nucleation kinetics." Phil. Mag., 27 (3), 697-738.
- [8] Lewis B. 1970. "Migration and capture processes in heterogeneous nucleation and growth." Surface Science, 21 (I), (II) 273
- [9] Kern, R., Masson, A. et Métois, J. J. 1971. "Brownian of crystallites on a surface and relation with epitaxy. II Theory." Surface Science, 27, 483-89.
- [10] Zanghi, J.C., 1975. "Interaction entre cristallites sur un support." Université d'Aix Marseille.
- [11] Desrousseaux, G. et Carlan, A. 1974. "Intergranular forces of dynamic coalescence in very thin metallic films." Journal of Applied Physics, Vol. 45, No. 2, 583-87.

- [12] Gillet, E., Roux, J. F. et Gillet, M. 1967. "Étude par diffraction électronique de la structure des couches épitaxiales sur les halogénures alcalins." Bull. Soc. fr. Minéral. Cristallogr. 54-65.
- [13] Zanghi, J. C., J. J. Métois, J. J. et Kern, R. 1974. "Radial distribution function of nuclei formed by condensation on a clean substrate." Phil. Mag., 29, 1213.
- [14] Robins, J. L., Mortlock, H.S. et Howard, D.G 1985. "Cluster size and spatial distribution in Gold deposits on NaCl surfaces." Application of Surface Science 22/23 565-573.
- [15] Métois, J.J, Gauch, M., Masson, A. et Kern, R. 1972. "Épitaxie : phénomène de postnucléation sur l'exemple des couches minces discontinues d'aluminium et d'or sur (100)KCl". Thin sol. Films, 11, 205.
- [16] Skofronick, J.G. et Phillips, W. B. 1967 Journal of applied physics Vol. 38, No. 12
- [17] Métois, Jean Jacques 1974. "Coalescence par chocs intergranulaires dans les couches minces " Faculté des sciences de l'université D'Aix-Marseille III.
- [18] Bassett, G. A. 1958. Phil. Mag. Vol. 3, 1042.
- [19] Basset, G. A. 1962. "Condensation and Evaporation of solids." Gordon et Breach, N.Y., 599.
- [20] Masson, A. et Kern, R. 1968. "Condensation de l'or sur du silicium clivé." J. of Cryst. Growth, 2, 227.
- [21] Métois, J. J., Zanghi, J. C., Erre, R. et Kern, R. 1974. "Coalescence par chocs intergranulaires dans les couches minces (cas de l'or sur le (100)KCl)." Thin Solid Films, 22, 331-50.
- [22] Zanghi, J. C., Métois J. J. et Kern R. 1975. "Elastic interaction between small nuclei." Surface Sci. 52, 556.
- [23] Hill, T. L. 1956, Statistical Mechanics (New York: McGraw-Hill)

- [24] Born, M. et Green, H.S. 1994. "A general kinetic theory of liquids." Cambridge, Cambridge University Press.
- [25] Yvon, J., 1935. "La statistique des fluides et l'équation d'état." Actualités scientifiques et industrielles Vol. 203, (Paris : Hermann).
- [26] Chan, E. M. 1977. "Two-dimensional Born-Green-Yvon and other integral equations." J. Phys. C: Solid State Phys., 10, 3477-86.
- [27] Chan, E. M. 1977. "Analysis of nuclei interactions on a (100)KCl surface." Phil. Mag., 36, N0. 3, 685-693.
- [28] Zanghi, J. C., Métois J. J. et Kern R. 1975. "Collection of gold nuclei on (100)KCl." Phil. Mag., 31, No. 4, 743-55.
- [29] Deroussouaux G. 1974. " Force d'interaction électrostatique que crée, entre grains d'une couche métallique très mince, et entre chacun d'eux et le substrat, la double couche se formant à la surface." Thin Solid Films, 22, 317-21.
- [30] Stoop L. C. A. et Van Der Merwe J. H., 1974. "Elastic interaction between small epitaxial islands." J. Crystal Growth, 24-25, 289.
- [31] Guegusin, Y. A., Dzyaba, A. S., Indenbom V. L. et Ovcharenko N. N., 1974. "Dislocation formed during the sintering of solids (sintering rosettes)." Sov. Phys. Crystallogr., Vol. 18, No. 4, 502.
- [32] Stoop L. C. A. et Van Der Merwe J. H., 1973. "A simple model for layered Growth in small epitaxial islands." Thin Solid Films, 17, 291-309.
- [33] Zanghi, J.C., Gauch, M., Métois, J. J. et Masson, A., 1976. "Analysis of the collective behaviour of evaporated gold nuclei : Modification induced by electric fields." Thin Solid Films, 33. 193-203.
- [34] Kirkwood, J. G. 1935. "Statistical mechanics of fluids mixtures." J. Chem. Phys., 3, 300-13.
- [35] Guechi, D., 1994. "Équation de Born-Green-Yvon pour un système à deux dimensions." Université du Québec à Trois-Rivières.

- [36] Robado, C., 1995. "Interaction entre cristalites sur un substrat anisotrope." Université du Québec à Trois-Rivières.
- [37] Bauer, E. et Poppa, H. 1972. "Recent advances in epitaxy." *Thin Solid Film*, 12, 167-85.
- [38] Masson, A. et Kern, R. 1968. "Condensation de l'or sur du silicium clivé." *J. Cryst. Growth*, 2, 227.
- [39] Kappus, W. 1978. "Two-dimensional Born-Green-Yvon equations with anisotropic interactions." *J. Phys. C: Solid State Phys.*, 11, L565-67.